

(ニューサンシャイン計画)

平成10年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書

太陽光発電システム実用化技術開発

薄膜太陽電池の製造技術開発

低コスト・大面積モジュール製造技術開発

(応用型新構造薄膜太陽電池の製造技術開発

アモルファスシリコン／薄膜多結晶シリコン

ハイブリット薄膜太陽電池の製造技術開発)

平成 11 年 3 月

太陽光発電技術研究組合

NEDO 図書・資料室 鐘淵化学工業株式会社



010014423-7

太陽光発電システム実用化技術開発
薄膜太陽電池の製造技術開発
低コスト・大面積モジュール製造技術開発
(応用型新構造薄膜太陽電池の製造技術開発
アモルファスシリコン／薄膜多結晶シリコン
ハイブリット薄膜太陽電池の製造技術開発)

太陽光発電技術研究組合
鐘淵化学工業株式会社
平成11年3月 127 頁

技術開発目的

アモルファスシリコン／薄膜多結晶シリコンハイブリット
薄膜太陽電池の製造技術開発を行うことによって、低コスト
かつ高効率で実用的な応用型新構造薄膜太陽電池を開発する
ことを目的とした。

目 次

I まえがき	1
1 研究目標	1
2 研究計画の内容	1
3 研究実施責任者	1
II 研究実施者	2
III 成果の概要	3
成果の概要（和文）	3
成果の概要（英文）	9

第1章 序 論

1.1 研究の背景	17
1.2 本研究の目的	19
1.3 研究の課題	20

第2章 STAR構造薄膜多結晶シリコン太陽電池

要 旨	22
2.1 緒 言	22
2.2 低温形成薄膜多結晶シリコンセルの特徴	23
2.3 STAR構造薄膜多結晶シリコン太陽電池の光閉じ込め効果	27

第6章 中面積プラズマCVD装置による薄膜多結晶シリコン太陽電池

要 旨	102
6.1 緒 言	102
6.2 装置概要	103
6.3 多結晶シリコン薄膜の膜厚分布に関する検討	103
6.4 薄膜多結晶シリコン太陽電池の性能及びその分布に関する検討	105
6.5 結論及び今後の課題	110

第7章 アモルファス太陽電池用基板の低抵抗化

要 旨	111
7.1 緒 言	111
7.2 シート抵抗と効率との関係の計算	111
7.3 装置導入	114
7.4 実験結果	118
7.5 量産試作の結果	120
7.6 コスト試算	123
7.7 結論及び今後の課題	123

第8章 結 論

8.1 平成10年度研究成果	124
8.2 今後の研究課題	124

IV 目標に照らした達成状況	125
----------------------	-----

V 研究発表、講演、文献、特許等の状況	126
---------------------------	-----

I まえがき

1 研究目標

高効率次世代太陽電池であるアモルファスシリコン／多結晶シリコンハイブリッド薄膜太陽電池の大面积、低コスト製造技術開発。

平成12年度目標：

ハイブリッド太陽電池で効率14%以上（面積5cm角以上）を得る。

2 研究計画の内容

薄膜シリコン系太陽電池の低コスト化の為に、(1)安価な基板を用いること、(2)大面积で製膜が可能なアモルファスシリコンの製造プロセスをベースとした方法を採用、(3)極力薄い膜厚のシリコンを用いる、の3つの設計概念に基づいた技術開発を行い、薄膜多結晶シリコン太陽電池の高効率化を図ると共に、これとアモルファスシリコンセルとを組み合わせたハイブリッド型太陽電池の開発を行い、さらなる高効率化と低コスト化・大面积化技術を開発する。

3 研究実施責任者

鐘淵化学工業株式会社 電材事業部PV事業開発グループ

基幹研究員 山本 憲治

II 研究実施者

鐘淵化学工業株式会社・電材事業部

P V事業開発グループ

グループリーダー 太和田 善久

基幹部員 山岸 英雄

” 近藤 正隆

研究員 吉岡 正

” 倉田 慎一郎

” 林 克彦

” 西尾 仁

” 鈴木 孝之

竹中 淳

笹井 俊昭

古永 勝正

和田野 一也

山本 雅哉

松田 高洋

基幹研究員 山本 憲治

研究員 中島 昭彦

” 吉見 雅士

” 岡本 圭史

中田 年信（平成10年11月より）

福田 丞（平成10年11月より）

立花 頼子

多和田 裕子

小井 洋平（平成10年6月より）

III 成果の概要

成果の概要（和文）

低コスト・大面積モジュール製造技術開発

（応用型新構造薄膜太陽電池の製造技術開発：

アモルファスシリコン／薄膜多結晶シリコンハイブリッド薄膜太陽電池の
製造技術開発）

鐘淵化学工業株式会社 電材事業部 PV事業開発グループ

太和田 善久、山岸 英雄、近藤 正隆、吉岡 正、倉田 慎一郎、林 克彦、西尾
仁、鈴木 孝之、竹中 淳、笹井 俊昭、古永 勝正、和田野 一也、山本 雅哉、
松田 高洋

山本 憲治、中島 昭彦、吉見 雅士、岡本 圭史、中田 年信、福田 丞、立花
頼子、多和田 裕子、小井 洋平

1. はじめに

平成8年度までにおいて、ハイブリッド太陽電池のボトム層となる薄膜多結晶シリコン太陽電池として、優れた変換効率を実現するための素子構造と低温形成プロセスを開発してきた。その結果、2ミクロンから4ミクロンの薄い膜厚で高い短絡電流を得ることが出来た。数ミクロン程度の膜厚で高い電流密度を得るためには、多結晶シリコン層の光吸収を増大させる光学構造のデザインが重要となる。そこで、薄膜多結晶シリコンを用いた太陽電池を高効率化する構造としてS T A R (naturally Surface Texture and enhanced Absorption with a back Reflector)構造を見出した。本構造は、シリコン表面に自然形成されたテクスチャ構造と光吸収増大を行うための裏面反射層に特徴付けられる。

平成9年度からは上記薄膜多結晶シリコンセルの高効率化と合わせてアモルファスシリコン (a-Si) セルとのハイブリッド化によりさらなる高効率の太陽電池の製造技術開発に取り組んでいる。そして昨年度までの段階で、a-Si/poly-Si 2スタックハイブリッドセルで初期効率13.5% (面積1cm²)、a-Si/poly-Si/poly-Si 3スタックハイブリッ

ドセルで安定化効率11.5%（面積 0.5cm^2 ）を達成（いずれも自社測定）している。

2. STAR構造薄膜多結晶シリコンセルの作製

図1はSTAR構造を有する薄膜多結晶シリコン太陽電池を模式的に示したものである。昨年度までに、膜厚 $2\mu\text{m}$ のSTAR構造薄膜多結晶シリコン太陽電池において真性変換効率10.7%、実効効率10.1%（いずれもJQA測定）を達成している。また、この薄膜多結晶シリコンセルはほとんど光劣化しないことも確認している。

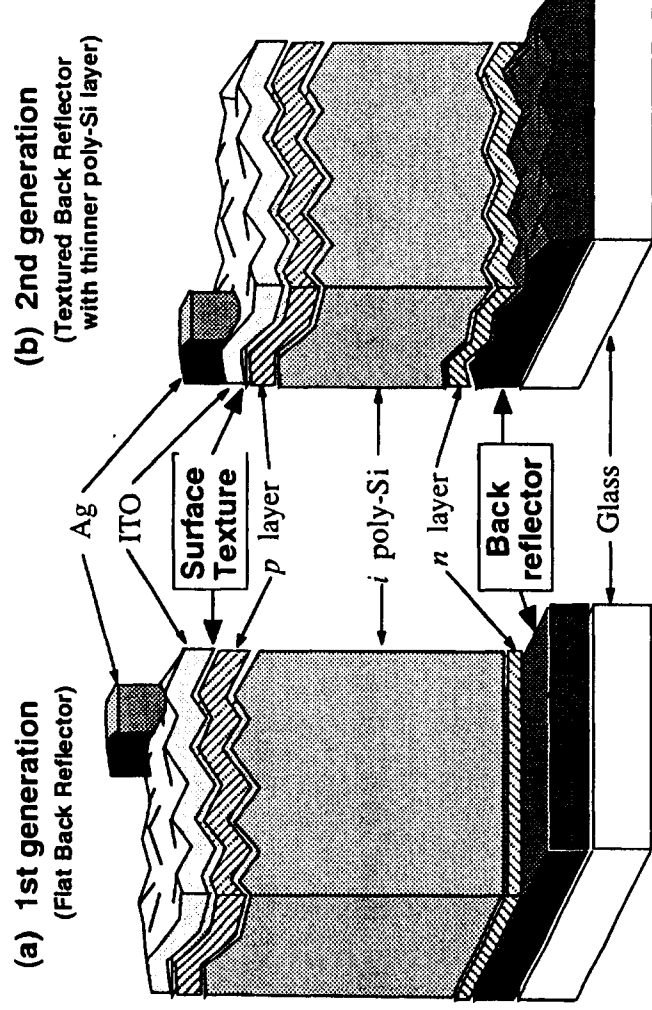


図1 STAR構造薄膜poly-Si太陽電池。

電力用太陽電池モジュールとして実用化・量産化を目指すためには、歩留まりおよび再現性の高い製膜プロセスを確立する必要がある。プラズマCVD法は 4000cm^2 以上の大面積a-Si太陽電池モジュールの製造において実績があり、薄膜多結晶シリコンにおいても大面積均一製膜を早期に実現するのに最も有利な製膜プロセスであると考えられる。図2はSTAR構造薄膜多結晶シリコンセルにおける $100\text{mm} \times 85\text{mm}$ 領域内での 0.25cm^2 小面積セルの変換効率の面内分布、および効率の分布を示すヒストグラムである。poly-Si膜堆積は約 $2\mu\text{m/hour}$ の製膜速度で行い、またセル分離はレーザースクライプ法により行った。この図で明らかのように、大半のセルが10%付近の値に集中しており、良好な均一性が得られていることがわかった。

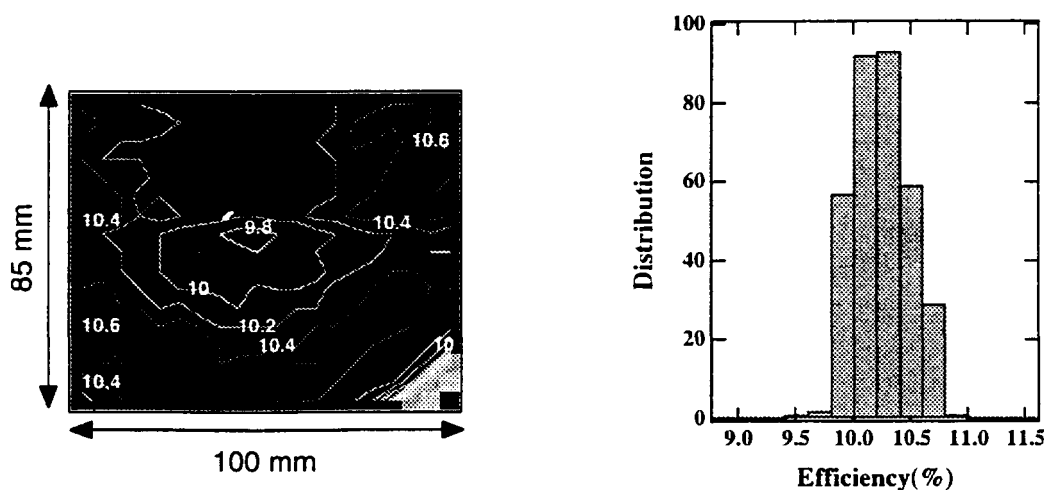


図2 (a) 100mm×85mm領域内での0.25cm²小面積セルの変換効率の面内分布、
(b) 効率の分布を示すヒストグラム。

3. 薄膜多結晶シリコンセルの光閉じこめ効果

ハイブリッドセルのボトム層の開発という観点で言えば、より薄い膜厚で高い長波長感度と光電流を得ることが実用上重要である。そこで図1に示したような表裏面テクスチャ構造を有するSTAR構造セルにおいて、さらに光閉じ込め効果を向上させるための検討を行った。図3に平坦裏面基板、従来のテクスチャ裏面基板を用いて作製した薄膜多結晶シリコンセル、および今回裏面テクスチャー及び薄膜多結晶シリコンの形成条件の改善により得られたセルの感度スペクトルを比較して示す。600nm以上の波長領域に注目すれば、多結晶シリコン薄膜での光の干渉に起因する感度スペクトルの振幅が減少し、また感度の絶対値も向上していることから、長波長光領域での光閉じ込め効果が改善がされて薄膜でも十分な感度を有する多結晶シリコンを形成可能となったことがわかる。

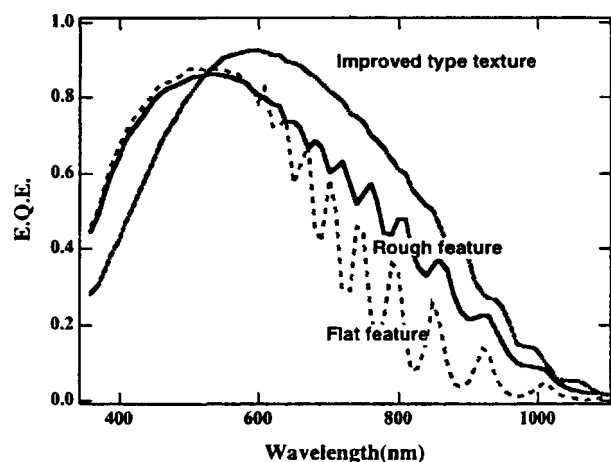


図3 平坦裏面基板、従来のテクスチャ裏面基板を用いて作製した薄膜poly-Siセル、および今回長波長光感度改善検討により得られたセルの感度スペクトルの比較。

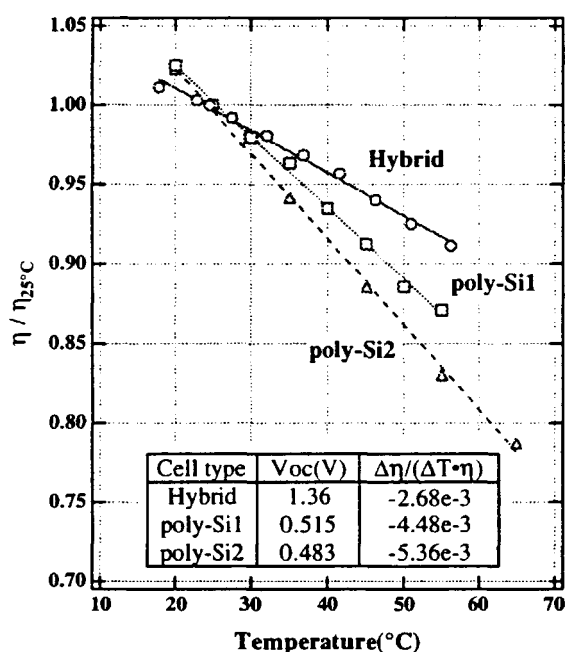


図4 薄膜多結晶シリコンセル（□、△）、およびa-Si/poly-Siハイブリッドセル（○）の変換効率の温度依存性。

4. 温度特性および輸送特性

太陽電池特性の中で実用上重要なファクターである温度係数を把握するために、I-V特性の温度依存性を測定した。図4中の□（poly-Si 1）と△（poly-Si 2）は薄膜多結晶シリコンセルの温度依存性の例（いずれもJQA測定）であり、温度係数はそれぞれ -4.48×10^{-3} 、 -5.36×10^{-3} であった。後者（poly-Si 2）は標準的なバルク結晶シリコン太陽電池の振る舞いに近いものであった。さらに同図○で示すようにa-Si/poly-Siハイブリッドセルについても評価した（自社測定）が、温度係数は -2.68×10^{-3} とa-Siセルの場合に近い値が得られた。これら温度係数の差の大半はFFの温度係数の差に起因している。この違いが具体的にどのようなメカニズム

で発生しているのか、正確にはまだ把握していないが、これらの結果は作製方法やセル構造パラメータ等によって温度係数がある程度制御可能であることを示唆しており、セルの動作原理をより明確にするという興味も含め、今後さらに詳細に考察する必要があると考えられる。

昨年度までに、PC1Dを用いた感度スペクトルの解析などにより低温形成薄膜多結晶シリコン太陽電池のキャリア輸送特性評価を行ってきたが、さらに拡散長評価についてSPV（Surface Photo-Voltage）法を用いて検討を行った。図5(a)は670nm、830nm、898nm、980nmの波長の光を励起光とした時のSPVシグナルを示している。試料表面には酸化膜ではなく約10nm厚の薄いp層を形成することによって、酸化膜を用いた場合と同様に表面に電荷を導入した。図5(b)は上記4波長でのPenetration DepthとSPV測定結果の関係を、従来の拡散長解析手法を用いてプロットしたものであるが、切片および傾きから、低温形成薄膜多結晶シリコン太陽電池の拡散長として $1.4 \mu\text{m}$ が、また表面再結合速度として $2 \times 10^4 \text{cm/sec}$ 得られた。以上の解析からも、低温形成による薄膜多結晶シリコン膜の少数キャリアは、膜厚を越える拡散長に相当するだけの寿命を有す

ることが推定され、多結晶シリコン膜の高品質化、さらには太陽電池特性の向上を裏付けることができると考えられる。

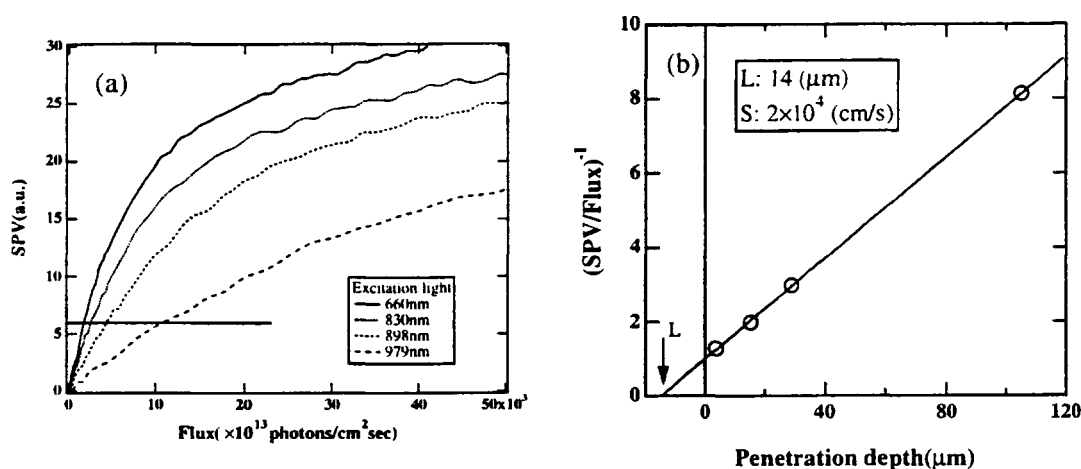


図5 膜厚1.5 μ mの薄膜poly-SiセルのSPV測定結果の例。(a) 照射光波長を変えたときのSPVシグナルの照射Flux量依存性。(b) SPV測定結果の解析により求められた拡散長および表面再結合速度。

5. ハイブリッド型太陽電池への応用

以上述べたSTAR構造薄膜多結晶シリコンセルの検討結果を用いて、より高効率化を図るためにアモルファスシリコンセルと組み合わせたハイブリッド型セルの検討を行った。安定化効率向上を図るために、a-Si/poly-Si/poly-Siと3段積層した構造を開発し、劣化率が小さく薄い膜厚のa-Siトップセルを適用することで光劣化をできるだけ抑制しようと試みた。図6に、このハイブリッドセルの550時間光照射後のI-V特性を、図7に変換効率の劣化試験時間依存性を示す。セル面積は1cm²、各段セルの活性層膜厚はそれぞれトップa-Siセルが90nm、ミドル多結晶シリコンセルが1.5 μ m、ボトム多結晶シリコンセルが3.5 μ mである。劣化試験はAM1.5, 100mA/cm²の光照射、温度48℃、回路開放状態で実施した。その結果図6で示す通り、劣化試験後の安定化効率12.0%という高い値を得た(自社測定)。本ハイブリッドセルは劣化試験後もFFが76%と高い値を維持しており、光劣化率が非常に小さいセルであることがわかった。

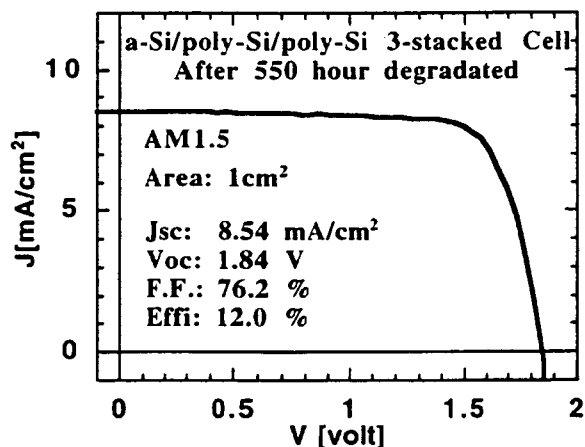


図6 a-Si/poly-Si/poly-Si 3 段積層型ハイブリッドセルの光劣化試験後のI-V特性。

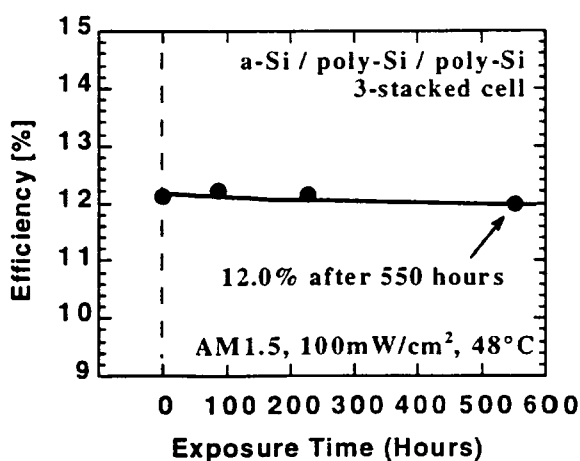


図7 a-Si/poly-Si/poly-Si 3 段積層型ハイブリッドセルの劣化試験結果。

6. 今後の課題

今後の主要課題は以下に示すとおりである。

- (1) 薄膜多結晶シリコンセルの各種物性評価をもとにした結果を製膜技術にフィードバックして多結晶シリコン膜を高品質化し、開放端電圧の向上を図る。
- (2) プラズマCVD法における多結晶シリコン膜の高速製膜技術・大面積均一製膜技術をさらに進め、より実用化に近づけるための研究開発を行う。
- (3) ハイブリッドセルの高効率化のために、薄膜多結晶シリコンセルに各種の光学ギャップを有する高品質アモルファスシリコン系セルを組み合わせ、デバイス設計の幅を広げる。また様々な積層構造や集積構造を検討し、この系において最も有利な構造を決定する。

成果の概要（英文）

TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT OF THIN FILM SOLAR CELL WITH APPLIED NEW STRUCTURE (Development of a-Si / poly-Si Thin Film Hybrid Solar Cell)

Yoshihisa Tawada, Hideo Yamagishi, Masataka Kondo, Tadashi Yoshioka, Shinichiro Kurata,
Katsuhiko Hayashi, Hitoshi Nishio, Takayuki Suzuki, Jun Takenaka, Toshiaki Sasai, Katsumasa
Furunaga, Kazuya Wadano, Masaya Yamamoto, Takahiro Matsuda
Kenji Yamamoto, Akihiko Nakajima, Masashi Yoshimi, Yoshifumi Okamoto, Toshinobu Nakata,
Susumu Fukuda, Yoriko Tachibana, Yuko Tawada, Yohei Koi
PV Business Department, Electrical & Electronic Materials Division, KANEKA Corporation

Objectives

Developing high efficiency with low cost a-Si / poly-Si thin film hybrid solar cell.
2000 target: Stable Conversion Efficiency (25cm²) : more than 14%

Work Program

This year's work program and results are summarized as follows.

- (1) Developing the fabrication technology of uniform deposition of poly-Si by plasma CVD
- (2) Applying to a novel cell structure for fabricating cost-effective high efficiency thin-film "hybrid solar cells" by combining a-Si with poly-Si unit solar cell.

Results: The average efficiency of 10% for poly-Si cell has been achieved for the substrate size of over 100x100 mm. The stabilized efficiency of our developed a-Si:H/poly-Si/poly-Si 3-stacked solar cell exhibits the efficiency of 12.0%.

Summary

1. Up to FY 1997

Significant progress had been made in thin film polycrystalline Si solar cell on glass

substrate fabricated by plasma chemical vapor deposition (CVD) at low temperature. The cell with a thickness of 2.0 μm , demonstrated an intrinsic efficiency of 10.7% (aperture 10.1%), the open circuit voltage of 0.539 V and the short current density of 25.8 mA/cm^2 as independently confirmed by Japan Quality Assurance. The stabilized efficiency of our developed a-Si:H/poly-Si/poly-Si 3-stacked solar cell exhibited the efficiency of 11.5%.

2. For FY 1998

2.1 The performance of poly-Si solar cell with STAR structure

Fig. 1(a) shows the schematic view of our first generation of thin film poly-Si cell with "STAR Structure", which means that the cell structure and properties are well characterized by naturally surface texture and enhanced absorption with a back reflector. One of the characteristics of this cell is its natural surface texture. An AFM image of the top surface of our poly-Si solar cell with STAR structure shows dendrite-like morphology with a surface roughness of the order of 0.12 μm for around 4 μm thick cell. Another characteristic of our thin film poly-Si is expressed by the columnar structure and strong (110) preferred orientation as determined by XRD.

Fig. 1 (b) shows the schematic view of our second generation of thin film poly-Si cell with "STAR Structure", where rough (textured) back reflector is used. This rough back reflector

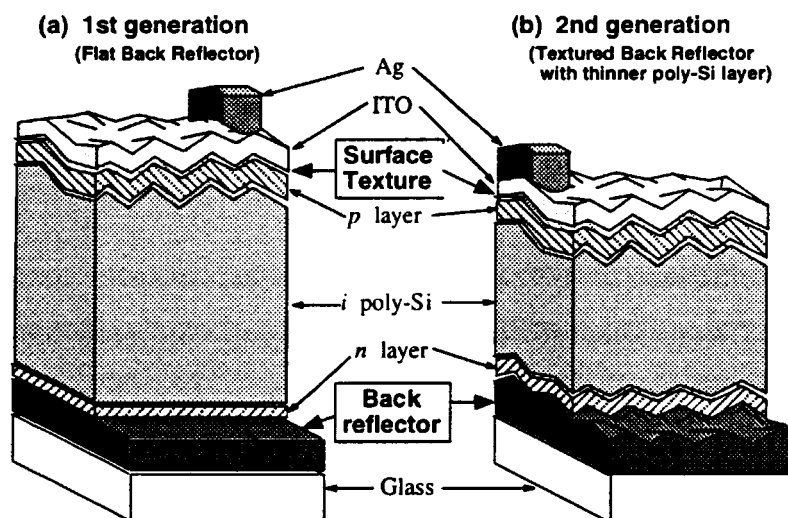


Fig. 1. Schematic view of our proposed thin film poly-Si solar cell with STAR (naturally Surface Texture and enhanced Absorption with back Reflector) structure. (a) first generation of poly-Si cell with flat back reflector, (b) second generation of poly-Si cell with rough back reflector for thinner cell

is useful for thinner cell. Since the feature size of natural surface texture strongly depends on the thickness of the cell, it is not good enough to give the good light trapping for thinner cell such as 1.5 μm . The 2.0 μm thick cell with this new "STAR Structure" demonstrated an intrinsic efficiency of 10.7% (aperture 10.1%), the open circuit voltage (V_{oc}) of 0.539 V and the short current density (J_{sc}) of 25.8 mA/cm^2 as independently confirmed by Japan Quality Assurance.

The uniform deposition is required towards the manufacturing of poly-Si solar cell. The uniformity of poly-Si cell was investigated which was shown in Fig. 2. Fig. 2 (a) and (b) shows the contour map of efficiency for 5 x 5 mm segment (525 points) of poly-Si cell and efficiency distribution of these segment, respectively. Number in Fig. 2 (a) shows the efficiency. The cell separation was performed by laser scribing. The average efficiency of 10% for poly-Si cell has been achieved over the substrate size of 100x100 mm.

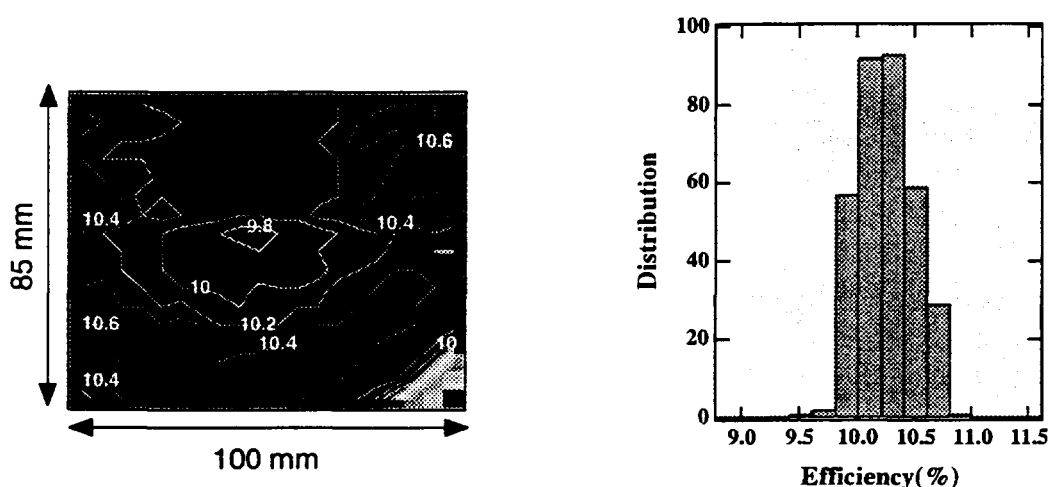


Fig. 2 (a) and (b) shows the contour map of efficiency for 5 x 5 mm segment (525 points) of poly-Si cell and efficiency distribution of these segment, respectively. Number in Fig. 2 (a) shows the efficiency. The cell separation was performed by laser scribing.

2.2 Light trapping of our STAR structure

We had been shown the excellent light trapping of our STAR structure. The cell having a higher sensitivity at long wavelength was developed.

The quantum efficiency curves of the 1.5 μm thick cells with flat and rough have been investigated and are shown in Fig. 3. Note that the J_{sc} of the cell with flat and rough surface

calculated from these curves are 18.5 and 22.1 mA/cm², respectively. The interference effect is still observed for 1.5 μm thick cell. So far it has not been established that the fabrication technology for forming the excellent shape of the back reflector to disappear the interference effect completely for facilitating the light trapping. However by both optimizing the texture size of back reflector and increase the thickness up to the 2.1 μm , we have been reached to get the excellent the quantum efficiency curve, which is also shown in Fig. 3 as a new texture. There is no clear interference effect appeared. Note that the Jsc of the cell with this new texture calculated from this curve are 25.5 mA/cm². This high quantum efficiency at long wavelength is well appreciable for the a-Si/poly-Si stacked cell.

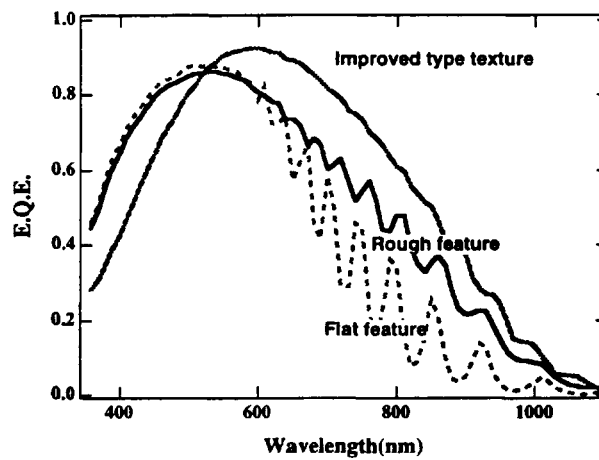


Fig. 3 The quantum efficiency curves of the 2.1 μm thick cell with a new textured back reflector (described by the new texture in this figure) together with the previous 1.5 μm thick cell of smooth and rough back reflector (the solid line and dotted line correspond to the rough and smooth back reflector, respectively). There is no clear interference effect appeared. Note that the Jsc of the cell with this new texture calculated from this curve are 25.52 mA/cm².

2.3 Temperature dependence and transport properties of poly-Si cell

Temperature coefficient data are also important for practical terrestrial applications according to the expected cell efficiency at the operating temperatures. The cell temperature was determined by a thermocouple attached directly to the cell. Temperature variation during the I-V scan was less than $\pm 0.2^\circ\text{C}$. The temperature dependence of two kinds of normalized cell performance and the temperature coefficients are shown in Fig. 4 together with the temperature

dependence of a typical single crystalline Si cell. A different temperature coefficient was observed for poly-Si-1 (2 μm) and poly-Si-2 (3.5 μm), respectively. It is not clear that this is due to the thickness difference. Further systematic experiments will be needed.

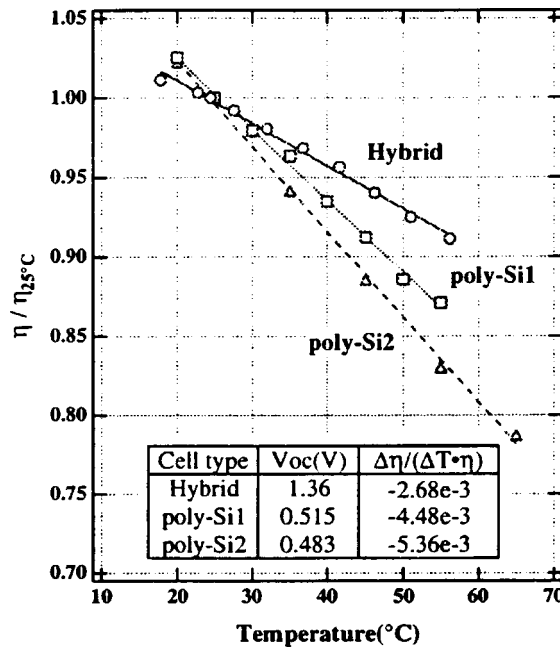


Fig. 4 The temperature dependence of three kind of normalized cell performance together with the temperature coefficients. The each thickness of poly-Si-1 and poly-Si-2 corresponds to 2.0 μm and 3.5 μm , respectively. Hybrid cell shown in this figure represents the a-Si/poly-Si two stack cell.

The SPV measurement reveals the behaviors of the minority carriers of the solar cell devices. Fig. 5 (a) shows the relationship between the SPV signals and the flux of excitation light for 1.5 μm thick poly-Si device. Our results exhibit that the surface condition is good enough for the SPV analysis without any passivation treatments, which was guaranteed by the fact that with increasing wavelengths of excitation light, the obtained SPV values decrease (Fig. 5 (a)). The relationship between SPV value and photon flux excludes the diffusion length of minority carrier and surface recombination velocity. We estimated the diffusion length of thin film poly-Si in the low flux region, where the linear relationship exists between SPV values and the flux of light intensity. Fig. 5 (b) shows the analysis of diffusion length of poly-Si film. The both diffusion length and the surface recombination velocity were determined by the intercept

and the slope from the linear extrapolation of inverse surface photovoltage / flux vs light penetration depths for 660, 830, 890 and 980 nm at constant SPV value, respectively. The resulting diffusion length and the surface recombination velocity are $14\ \mu\text{m}$ and $2 \times 10^4\text{cm/s}$ for $1.5\ \mu\text{m}$ thick poly-Si, respectively. The obtained diffusion length is beyond the SPV detection limit (estimated diffusion length is longer than that of thickness). We believe that this linear relationship has some physical meaning and that the obtained diffusion length is the effective diffusion length which includes the added effect of light trapping.

However, it should be said that the diffusion length is longer than that of the thickness. In another words, the low temperature poly-Si prepared by plasma CVD gives a device quality of poly-Si film, which is thought to be performed by both the hydrogen passivation during the deposition and inactivation of impurity due to the low temperature process.

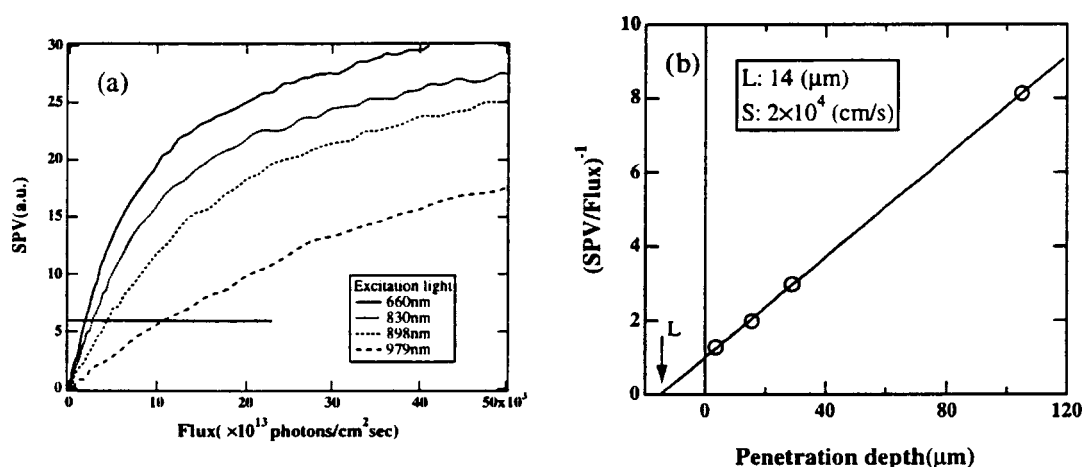


Fig. 5 (a) and (b) (a) The relationship between the SPV signals and the flux of excitation light for $1.5\ \mu\text{m}$ -thick poly-Si cell. Note that SPV value is decreasing with increasing the excitation wavelength guaranteeing the reasonably good surface condition for the SPV analysis. The minority carrier diffusion length and surface recombination velocity was evaluated at the low flux region under existing the linear relationship between SPV values and amount of incident flux (shown in solid-bar in this figure). (b) Each open circle correspond to the SPV values for the wavelength of 660, 830, 890 and 979 nm excitation, respectively. The diffusion length was determined by the intercept from the linear extrapolation of inverse surface photovoltage / flux vs light penetration depth at constant SPV value. The diffusion length of $14\ \mu\text{m}$ and the surface recombination velocity of $2 \times 10^4\text{ cm/s}$ was estimated.

2.4 Poly-Si fabrication process issues

We are now going to develop the poly-Si and a-Si / poly-Si stacked monolithic solar-module sized 910 x 455 mm like the a-Si module which has already developed in our pilot-plant. There are several key factors for our thin film poly-Si cell to be cost effective and acceptable for large-scale terrestrial applications. Among them, process related key issues are : how to get (i) high growth rate, (ii) large area and uniform deposition at the same time. First concerning the deposition rate, we have reached the 6-10 Å/sec for getting the device quality of poly-Si film. Together with the effort of facilitating the light trapping for much thinner cell such as 1 µm thick poly-Si cell, the deposition rate will have to be increased up to 25-30 Å/sec, which leads the reasonably high throughput of poly-Si cell. Second concerning the uniformity of cell efficiency, the average efficiency of 10% for poly-Si cell has been achieved over the substrate size of 100x100 mm as already shown in Fig. 2. We strongly believe that it is possible to fabricate the module sized 910 x 455 mm with keeping the uniformity in future, since the fabrication of poly-Si is based on plasma CVD. This is our challenge to deposit the device quality of poly-Si in large area with both high deposition rate and good uniformity.

2.5 Application of a-Si / poly-Si hybrid solar cell

The advantage of a high J_{sc} for our poly-Si solar cell with STAR structure was applied to the stacked cell with the combination of a-Si cell. In applying the a-Si cell to the stacked cell we must pay attention to the stabilized efficiency, since a-Si has a photo-degradation, while a poly-Si cell is stable. We have prepared three stacked cell of a-Si:H / poly-Si / poly-Si (triple), which will be less degradation by using the thinner a-Si. We have investigated the stability of both a-Si:H / poly-Si (double) and a-Si:H / poly-Si / poly-Si (triple) cell. These devices were then subjected to indoor light soaking under AM1.5, 100 mA/cm², 50°C, and open-circuit conditions. The triple cell showed a stabilized efficiency of 12% as shown in Fig. 6. Note that the high stabilized FF of 76.2% was obtained. Fig. 7 shows the change in the device efficiency during light soaking at above conditions which shows the very less photodegradation of our 3-stacked cell.

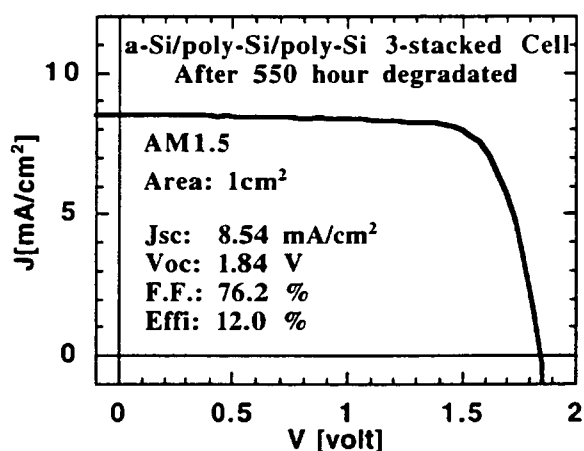


Fig. 6 The stabilized performance of the a-Si / poly-Si / poly-Si 3-stacked hybrid solar cell after more than 550 hour indoor light soaking.

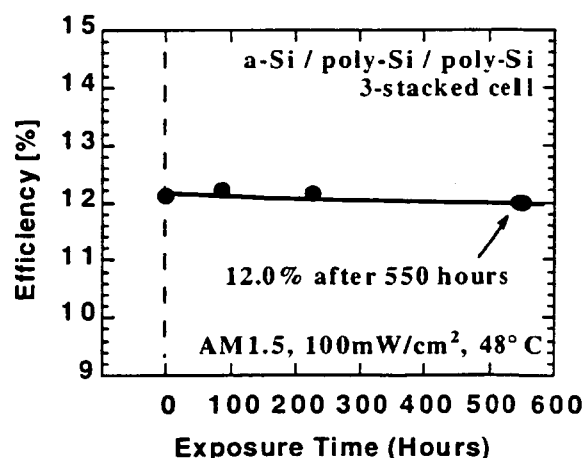


Fig. 7 Light-induced changes in efficiency for a-Si / poly-Si / poly-Si 3-stacked hybrid solar cell under AM1.5, 100 mA/cm², 50°C, and open-circuit conditions.

Very interested result was obtained for the temperature dependence on cell performance of a-Si/poly-Si stacked cell, which is shown in Fig. 4. The resulting temperature coefficient of 0.268% is as low as the a-Si cell, which is promising result towards the terrestrial application of stacked cell.

Future tasks

- (1) Obtaining the higher Voc of poly-Si cell by developing the fabrication technology of the high quality of poly-Si film
- (2) Developing an advanced plasma CVD process (e.g. plasma confinement technology) for large area deposition (over 30x40cm) with high deposition rate (more than 15Å/sec) of poly-Si film.
- (3) Optimization of device structure as well as optical and structural design of a-Si:H / poly-Si hybrid solar cell, for increasing its stabilized efficiency.

第1章 序論

本報告書は、平成10年度に新エネルギー・産業技術総合開発機構より太陽光発電技術研究組合に委託され、鐘淵化学工業株式会社に分担依頼された研究開発項目

「太陽光発電システム実用化技術開発

薄膜太陽電池の製造技術開発

低コスト・大面積モジュール製造技術開発

(応用型新構造薄膜太陽電池の製造技術開発

アモルファスシリコン/薄膜多結晶シリコンハイブリッド薄膜太陽電池の製造技術開発)

に関する研究成果をまとめたものである。

1.1 研究の背景

近年の環境問題に対する関心の高まりと、政府による導入加速政策などにより太陽電池の普及が急速に進んでいる。特に平成6年度に開始された住宅用太陽光発電システムモニター事業費補助制度によって国内の太陽電池生産量は飛躍的に増加し、平成6年度539件、平成7年度1065件、平成8年度1986件、と年々増加し、平成9年度の導入件数は8329件になった。平成10年度は金融不況に端を発する住宅着工件数の減少の影響を受けて縮小するとの見方もあるが、平成10年の太陽電池の生産量そのものは世界的に見ても拡大を続けている。

PV Newsによると、前年初めて100MWを越えた世界の太陽電池生産量は、平成10年も伸び続け、対前年比20.6%の増加で151.7MWに達したとみられる。日本も40.6%の増加で49.2MWとほぼ50MWに達する勢いである。

しかし、住宅用太陽光発電システムに限らず、これらの太陽電池が用いられた大規模発電システム、ビルの外装、公共施設など屋外用途で実用化されている太陽電池の大部分は現時点では単結晶や多結晶のシリコン太陽電池であり、本技術開発が対象としている薄膜シリコン系太陽電池はこれらの用途にはほとんど用いられていないのが実状である。

世界の太陽電池生産量の中で、単結晶シリコン、多結晶シリコン太陽電池の占める割合はそれぞれ40%程度であり、全体の80%以上を結晶シリコン系太陽電池が占める。しかしながら、民生用を主体に用いられてきたアモルファスシリコン太陽電池の生産量も、前年まで減少を続けてきたが、平成10年度には対前年比128%とついに増加に転じ模様である。

平成6年12月に閣議決定された新エネルギー導入大綱では、累積で、2000年に40万KW（400MW）、2010年には460万KW（4.6GW）の導入がうたわれているが、現実にはこれらの量を結晶シリコン系太陽電池でまかなうのは困難である。一昨年あたりから原料シリコンの価格が上昇しつつあり、モジュールの取引価格も今後大幅に下がる見込みはない。モジュール価格が下がらない限り、これらの量の太陽電池の導入は難しいといわれている。

これらの解決策として、薄膜系太陽電池の研究開発が進められている。実用化に近いのがアモルファスシリコン太陽電池やCdTe太陽電池、あるいはCuInSe₂をはじめとする薄膜化合物系太陽電池といわれているが、これらもそれぞれ今後解決していかなければならない課題を抱えている。アモルファスシリコンを除く太陽電池については、結晶シリコン太陽電池ほど逼迫してはいないにしても、大量生産時の原料供給の問題を無視するわけにはいかない。また、Cdをはじめとする有害物質を含んでいるものについては、回収サイクルを考慮していく必要があったり、多元系の場合には大面積化や量産性での技術開発が必要といわれている。

一方、アモルファスシリコン太陽電池については、日米をはじめとして注力的に研究開発が進められており、資源面での問題もほとんどないといってよい。鐘淵化学では、アモルファスシリコン太陽電池の大面積化についてある程度の実績を積んでおり、910mm x 455mmのサイズでモジュールで世界最高効率10.6%を得ている。光劣化があるため、安定化後のモジュール効率は8%前後であるが、薄膜太陽電池の中ではアモルファスシリコン太陽電池が最も実用化にちかい太陽電池のひとつであるといえることができる。アモルファスシリコンの可視光域周辺の吸収係数が結晶シリコンより2桁近く大きいことや、直接気相反応で膜が形成できる等の特徴がある。原料面だけではなく、低温プロセスが採用できること、量産化に適していることなどから、コスト面でも結晶系太陽電池より将来性があると思われる。

最も重大な問題のひとつとされる光劣化の問題に関しては、今後も極力低減をはかる努力を継続していく必要があるが、あらかじめ光劣化を想定した仕様で太陽電池を

出荷することによってある程度解決される。アモルファスシリコン太陽電池の光劣化の大部分は、曝露後初期数カ月で起こってしまい、以後は急速な変化は見られなくなる。したがって、われわれは、光劣化そのものを問題とするよりも、光劣化後の光電変換効率が低いことを問題にすればよい。

この問題の解決手段のひとつとしてアモルファスシリコンゲルマニウムなどのアロイを用いる方法が提案されている。アモルファスシリコンゲルマニウムは比較的長波長域に感度があり、スタック型太陽電池にすることで高効率化できるばかりでなく、各層を薄膜化することで光劣化も低減できる。現に、小面積で安定化後最高効率が得られるアモルファス太陽電池の構造はアモルファスシリコンゲルマニウムを用いた3スタック型太陽電池である。しかし、一般にシリコンゲルマニウムの材料ガスであるゲルマンはシランに比べて圧倒的に高価であるばかりか、将来的にも十分な原料供給が期待しにくいガスである。単セルとしての光劣化もアモルファスシリコンよりは大きいといわれている。したがって、将来的には、これに代わる材料でアモルファスシリコンと組み合わせたスタック型太陽電池を開発していくのが薄膜太陽電池の有望な選択肢のひとつとなる。

1.2 本研究の目的

上述した研究開発の対象として、本委託研究では、薄膜多結晶シリコンを選択した。薄膜多結晶シリコンの製造方法には幾つかの提案が知られているが、この研究ではプラズマCVDによる低温形成方法を用いている。これは、アモルファスシリコンと薄膜多結晶シリコンのスタック型太陽電池（以後、ハイブリッド型太陽電池と呼ぶことにする）を形成する際に、トップセルとなるアモルファスシリコンセルとボトムセルとなる薄膜多結晶シリコンセルを極力類似のプロセスで形成することが、コストダウンのためには極めて重要であるためである。また、同一の基板上に2種類のセルを積層するために、薄膜多結晶シリコンセルの製膜プロセスは、アモルファスシリコン太陽電池の製膜に用いてきた基板を用いることが望ましい。具体的には、ガラス基板、とくに、ソーダライムガラスを用いることのできる低温プロセスの採用が最終的な目標になる。

鐘淵化学では、平成5年度から、NEDOの委託研究として、アモルファスシリコン太陽電池と並行して薄膜多結晶シリコン太陽電池の研究開発を行ってきた。これらの成

果として、平成8年度までに、アモルファスシリコン太陽電池の製造プロセスを基本とした低温で大面積の太陽電池が作製可能な薄膜多結晶シリコンの製膜方法を開発し、小面積ながら膜厚わずか3.5ミクロンで9%台の変換効率を得ることができた。この太陽電池は、アモルファスシリコン太陽電池に見られる光劣化は見られず、薄膜でありながら、光閉じ込めによる効果で高い電流密度が得られることが特徴になっている。反面、開放電圧がバルク多結晶セルと比べて低く、アモルファスシリコンセルとの組み合わせによる高効率化が望まれる。

このため、平成9年度からは、ハイブリッド化をテーマにこの太陽電池の研究開発に本格的に検討を実施している。本計画では、平成12年度までに、アモルファスシリコンと薄膜多結晶シリコンを積層したハイブリッド薄膜太陽電池で14%以上の安定化効率を得ることが目標になっている。このために、膜厚10 μ m以下のテクスチャ型薄膜多結晶シリコンセルを開発し、アモルファスシリコンセルと類似の低温プラズマCVD法で積層させ、アモルファスシリコンセルの効率向上と合わせて目標を達成する。

とくに、この太陽電池は、アモルファスシリコン太陽電池の次世代の太陽電池という位置づけて研究開発を進めており、単に小面積セルの高効率化をめざすだけでなく、大面積化が可能で、コスト的にも見通しが得られる技術として仕上げていく必要がある。

1.3 研究の課題

現状の問題点を踏まえた上での今後の技術課題と取り組みかたは以下に要約された。平成12年度までに、これらの課題について、順次検討を行っていく。

(1)最適なハイブリッドセルのデザインの構築（光学的、電氣的な取り組み）

薄膜結晶シリコン上に各種の光学ギャップを有する高品質アモルファスシリコンを形成する技術確立しデバイス設計の幅を広げる。「a-Si:H/poly-Si」、「a-Si:H/poly-Si/poly-Si」セルを中心として、薄膜Si系積層セルの高効率化を検討する。

新規並列型積層構造による高効率化を検討しハイブリッド化において最も有利な構造を決定する。

(2)薄膜多結晶セル及びハイブリッド太陽電池の短絡電流の向上

下地電極材料の開発、プラズマCVDの最適化によるテクスチャ構造セルの形成技術

確立により短絡電流向上させる。 10μ 以下の膜厚で $32\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上を得る。

(3)薄膜多結晶セルの開放電圧の向上

結晶化制御層の最適化により薄膜多結晶セルの開放電圧を 0.54V 以上に向上させる。

(4)アモルファスセルの特性の向上

アモルファスセル表面および界面の欠陥準位の低減させ、特性を向上させる。

(5)アモルファスセルの光劣化の低減

光劣化を抑制し安定化効率を高めるためにモジュール構造の検討を行う。

(6)集積化のための要素技術

アモルファスシリコンと同様のガラス基板上での集積化構造の設計及び作製プロセスを確立する。将来の生産性を原理的に確保できるようレーザビームを分割して同時に加工する装置を開発し、加工精度と加工状態を大幅に改善する。

(7)製膜速度の高速化技術

プラズマCVDによる高速製膜技術を確立し薄膜多結晶シリコンの堆積速度を $20\text{Å}/\text{s}$ 以上にする。

(8)製膜面積の大面积化技術

大面积で均一な薄膜を得るための装置コンセプトを構築し、膜厚分布と温度分布の低減を図り、アモルファスシリコン太陽電池と同様に大面积化可能な太陽電池として開発を進める。

この中で、今年度は、平成9年度に引き続き薄膜多結晶セル及びハイブリッド太陽電池の短絡電流の向上とハイブリッドセルのデザインの構築、集積化のための要素技術開発、製膜面積の大面积化技術開発等を中心に取り組んだ。

第2章 STAR構造薄膜多結晶シリコン太陽電池

要 旨

薄膜多結晶シリコン太陽電池において、その発電層の膜厚が5ミクロン以下の薄膜で高効率化を達成するために、表面に形成される微細な凹凸構造とガラス基板上に形成した裏面光学反射層の組み合わせによる新規光閉じ込め構造「STAR構造（naturally Surface Texture and enhanced Absorption with back Reflector）」の検討を行った。特に裏面光学反射層上の微細な凹凸構造の最適化を行い、わずか2ミクロンの膜厚にもかかわらず、長波長光感度が高いハイブリッド型のボトムセルに適したSTAR構造セルを得ることができた。また、100mm×85mm領域内で変換効率10%程度のセルを均一に製膜する技術を確立した。

2.1 緒 言

低コストでかつ高い変換効率を有する実用化可能な薄膜多結晶シリコン太陽電池を実現するために、

- (1) ガラス基板のような安価な基板を用いること
- (2) 大面積で製造可能なこと
- (3) 薄膜多結晶シリコンの膜厚を極力薄くすること

の3点が重要なポイントと考え、これらのコンセプトを満足する技術課題として「ガラス基板上への薄膜多結晶シリコン太陽電池の低温成膜の技術開発」に取り組んでいる。

ガラス基板上への薄膜多結晶シリコン太陽電池の実現には、従来の1000℃以上のプロセスを用いるシリコンプロセスとは異なる新規な低温形成の技術開発が必須となる。すでに平成5年度より、低温でも高品質な薄膜多結晶シリコンを形成するため、エキシマレーザーアニール法による室温での低抵抗結晶化制御層の形成、さらにその結晶層上でのプラズマCVD法をモディファイした化学アニール法による活性層シリコン形成の技術開発の研究を行ってきた。もちろん本方法はa-Si:H太陽電池の製造プロセスを基本とした大面積の太陽電池が作製可能な方法である。

さらに上記コンセプト(3)を実現するためには、光電変換層である薄膜多結晶シリコン層の光吸収を増大させる光学構造のデザインが重要なポイントとなる。そこ

で、膜厚5ミクロン以下の薄膜多結晶シリコンを用いた太陽電池を高効率化する構造として、シリコン表面に自然形成される微細な凹凸構造とガラス基板上に形成した裏面光学反射層の組み合わせによる新規光閉じ込め構造「S T A R構造（naturally Surface Texture and enhanced Absorption with back Reflector）」を開発した。その結果、一昨年度にS T A R構造による光閉じ込め効果により膜厚3.5ミクロンにおいて実効変換効率9.4%（1cm角、JQA測定）を達成した。さらに昨年度は一昨年度より効果的な光閉じ込め効果を得るために、裏面光学反射層上にも微細な凹凸構造を形成したS T A R構造を開発し、膜厚2.0ミクロンにおいて実効変換効率10.1%（1cm角、JQA測定）を達成した。本年度は、薄い膜厚で効果的な光閉じ込め効果による高い短絡電流と変換効率を得るために、S T A R構造における裏面光学反射層上の凹凸構造と膜厚に依存するシリコン表面の微細な凹凸構造との組み合わせを分析し最適化することにより、さらなる薄膜化と高効率を達成することを目標とした。

2.2 低温形成薄膜多結晶シリコンセルの特徴

薄膜シリコン系の太陽電池の吸収係数が小さくなるバンド端近傍の波長領域において大きな光吸収量を獲得するためには、光閉じ込め技術の開発が非常に重要となる。また、太陽電池の低コスト化を図るという面からも、先に述べたように薄膜多結晶シリコンの膜厚をできるだけ薄くすることが必要である。製膜速度との兼ね合いもあるが、材料コストだけを考えても1～2ミクロン程度の膜厚で十分な光電流を得るような構造が望ましく、そのために光閉じこめ効果の向上が重要となるが、中でも鍵となるのが凹凸（テクスチャ）構造の最適化技術である。

当社では、シリコン表面に自然形成される微細な凹凸構造とガラス基板上に形成した裏面光学反射層の組み合わせによる新規な光閉じ込め構造であるS T A R構造を開発した。その構造は図2.2-1(a)に模式的に示すように、表面の薄膜多結晶シリコン（poly-Si）により形成される微細テクスチャと裏面の高光反射・低キャリア再結合層を特徴としたn-i-pタイプの薄膜多結晶シリコン太陽電池である。作製プロセスは以下に示す方法で作製した。まずガラス基板上に電極兼裏面光学反射層を形成した。次いでn型層、薄膜多結晶シリコン発電層、p型層をそれぞれプラズマCVD法によって堆積した。さらに表面電極兼無反射コーティング層であるITO膜、グリッド電極を順次形成した。全工程において、プロセス温度はガラス基板が使用可能な550℃以下とした。

発電層である多結晶シリコン膜の形成は、水素原子処理を組み合わせたプラズマ

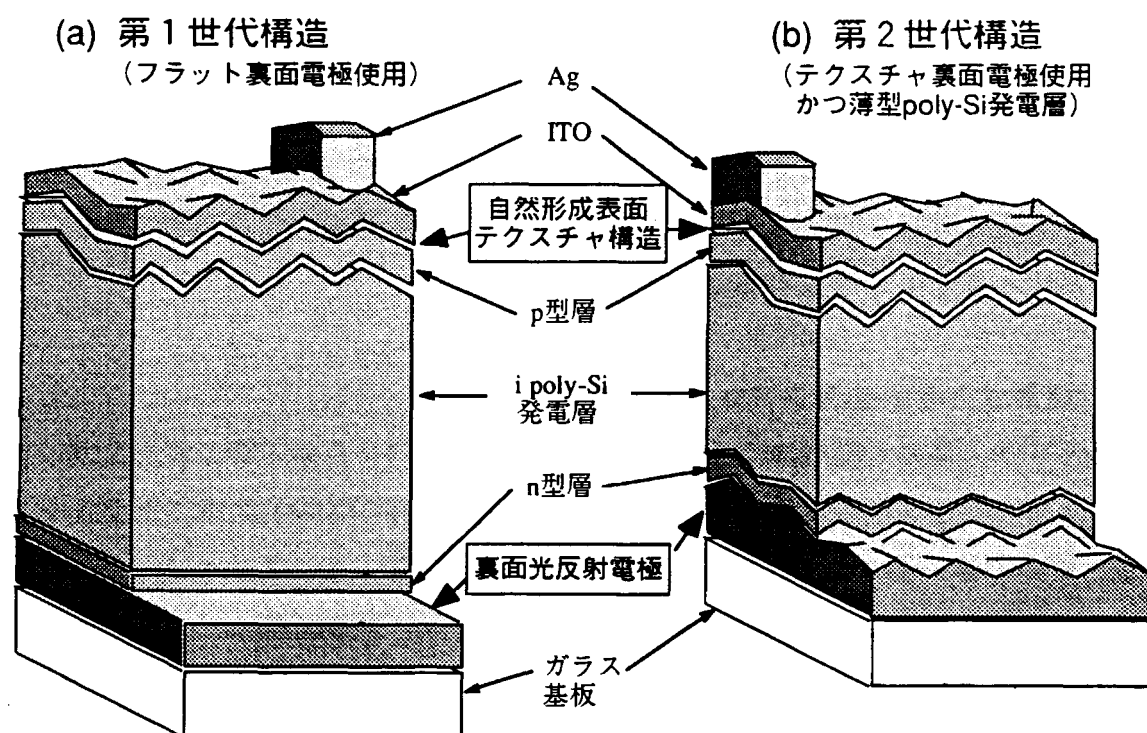


図2.2-1 (a)第1世代および(2)第2世代のSTAR構造薄膜多結晶シリコン太陽電池

CVD法によって行っており、550℃以下という低温プロセスであることから、粒界が効果的に水素原子によってパッシベーションされ、さらに膜中に水素原子が保持され易い。また、膜中の不純物のキャリア活性化も抑制され、結果として欠陥密度とキャリア濃度が高い高品位な薄膜多結晶シリコン膜が得られる。図2.2-2は活性層のX線回折スペクトルを示したものであるが(1 1 0)に優先配向していることが分かる。分光エリプソメトリーを用いたアモルファスシリコンと結晶質シリコンの有効媒質近似解析によれば、結晶層の体積比として90%以上を有しており、粒内及び粒界に含まれるアモルファス成分も非常に少ないと考えられる。また、成長方向にカラム構造を形成し膜厚に相当する大きな結晶粒となっていることがこれまで断面TEM写真などより観察されている。

図2.2-3は1.5ミクロン厚の薄膜多結晶シリコン太陽電池の光劣化特性を示したものである。この結果は、当社で開発した薄膜多結晶シリコン太陽電池がMeier等によって行われた微結晶シリコン太陽電池の結果と同様に、500時間後も1 sun下ではほとんど光劣化しないことを示している。さらに、基板や下地層が実質的に平面であっても、発電層形成後の表面には膜厚よりも1桁ほど小さい間隔の微細な凹凸を持つ、光閉じ込めに非常に適したテクスチャ構造がin situで形成されていることが、AFM観察像などから明らかとなっている。

一昨年度は、STAR構造の第1世代としてフラットな裏面電極とシリコン表面の自然形成テクスチャ構造との組み合わせ(図2.2-1(a)参照)及び薄膜多結晶シリコン発電層の形成条件を検討する事により、わずか4.7ミクロン厚で27mA/cm²を越える短絡電流を持つ薄膜多結晶シリコン太陽電池の作製に成功したことを報告した。この結果から、発電層形成時に自然形成されるテクスチャ構造が光閉じ込め構造として寄与し、数ミクロンの膜厚で高い電流密度を実現させていると考えた。そして昨年度は、STAR構造セルにおける光閉じ込め効果のさらなる向上を目指し、図2.2-1(b)に模式的に示したように裏面光学反射層にもテクスチャ構造を採用した第2世代のSTAR構造を検討した。この構造により、入射した光は裏面反射層とシリコン表面の両方のテクスチャによって複雑に内部反射し、実効的な光路長が増大すると考えられた。また、この構造は光閉じ込めにおいてシリコン表面の凹凸の深さが大きいものと同じ効果が得られるものと期待された。その結果、分光感度スペクトルの600nm以上の波長域で、光閉じ込め効果の寄与により感度が増大していることを実験的に示し、膜厚2.5ミクロンの薄膜多結晶シリコン太陽電池においてJQA測定で真性効率9.8%、実効効率9.4%を

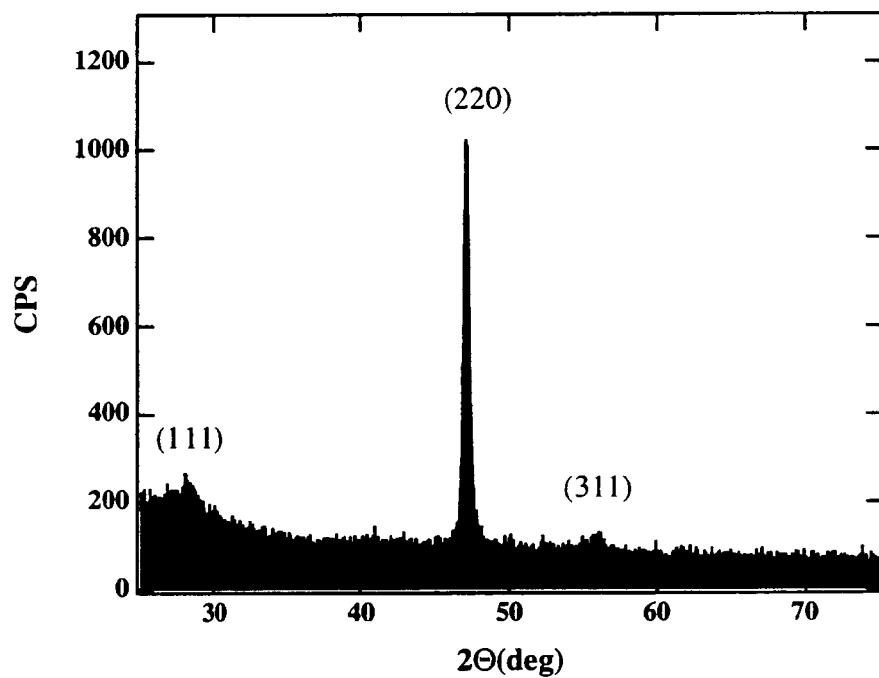


図2.2-2 低温形成薄膜多結晶シリコン膜のX線回折スペクトル

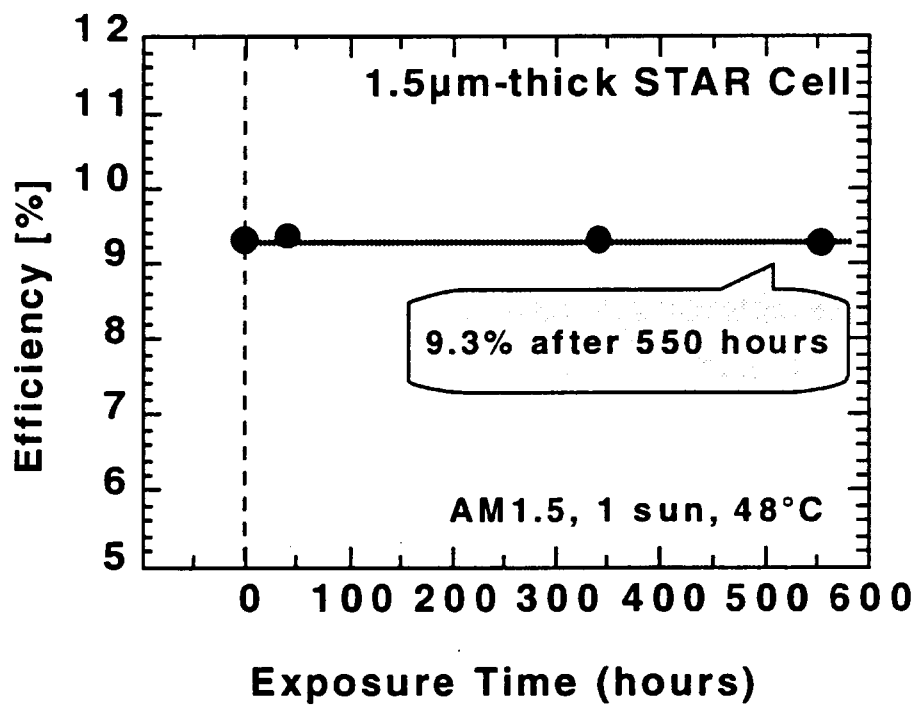


図2.2-3 1.5ミクロン厚薄膜多結晶シリコンセルの変換効率の光劣化

達成した（図2.2-4(a)参照）。さらに、テクスチャ構造と発電層以外の各層形成条件の最適化を行い、より薄い膜厚である2.0ミクロンにおいてJQA測定で真性効率10.7%、実効効率10.1%を達成することができた（図2.2-4(b)参照）。

2.3 STAR構造薄膜多結晶シリコン太陽電池の光閉じ込め効果

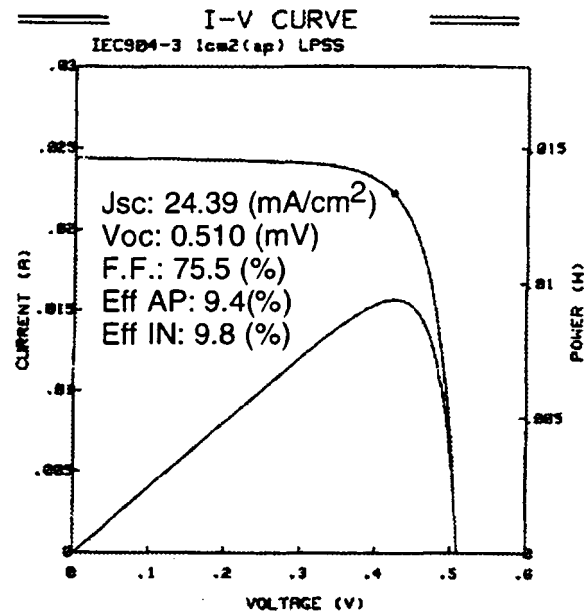
前述したように、第2世代STAR構造薄膜多結晶シリコン太陽電池では、裏面光学反射層とシリコン膜表面の両方のテクスチャ構造を利用することにより、5ミクロン以下の膜厚において高い光閉じ込めの効果を得、特に分光感度特性において600nm以上の波長領域で感度を増大させることに成功した。今回は、さらにSTAR構造薄膜多結晶シリコン太陽電池の高効率化を図るために、STAR構造における裏面光学反射層上のテクスチャ構造と膜厚に依存するシリコン表面の微細なテクスチャ構造との組み合わせが、セル性能にどのように影響するのかを分析し、低コストを実現できる薄い膜厚で効果的な光閉じ込め効果による高い短絡電流と変換効率を両立できる裏面電極テクスチャ形状の検討を行った。

図2.3-1は、ある特定のテクスチャを有する裏面電極を用いて作製した薄膜多結晶シリコンセルにおけるVocの膜厚依存性を示している。同様に、図2.3-2はJscの膜厚依存性を示している。セルのI-V特性は、AM1.5、100mW/cm²の照射光のもとで測定した。図2.3-1からは、n層、発電層及びp層の成膜条件によって多少のばらつきはみられるものの、Vocはセルの膜厚増加とともに緩やかに低下する傾向にあることが分かる。このVocの膜厚依存性は発電層内のキャリア再結合で理解でき、膜厚が薄くなるにしたがってVocが増加するのは、発電層内の欠陥量が実質的に減少していくためであると考えられる。

一方図2.3-2では、Jscの値は1ミクロンから3ミクロンへ膜厚が増加する間で急激に増加していることがわかる。膜厚の増加に対してJscが直線的な増加でなく急激な増加を示しているのは、STAR構造内での光閉じ込め効果に寄るものと考えられる。裏面テクスチャ構造が一定であることから、このJscの変化は膜厚に依存する自然形成シリコン表面テクスチャの違いによって裏面電極との間での光閉じ込め効果が変化したと考えられる。

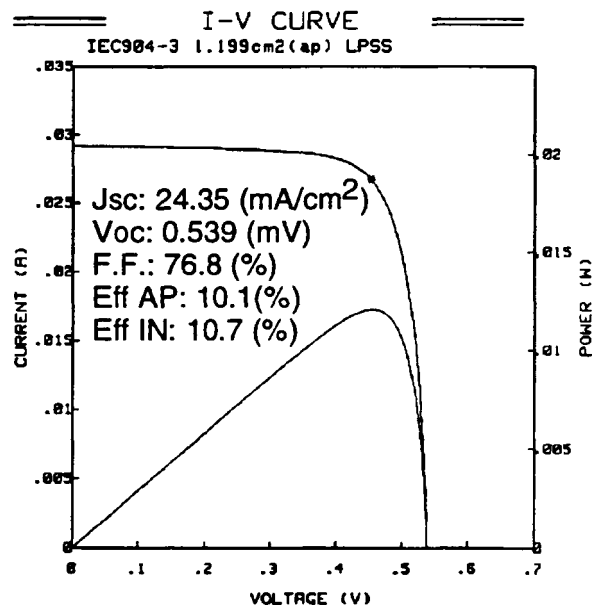
また図2.3-2の場合、3ミクロン以上の厚さでセルを形成しても膜厚の増加によるJscの向上はほとんどなく、図2.3-1に示したVocの傾向を加味すると、3ミクロン以下の膜厚に的を絞って高効率化を狙うことがセル性能という観点から見て現実的であると言

a) 2.5 μm (JQA)



JQA

b) 2.0 μm (JQA)



JQA

図2.2-4 薄膜多結晶シリコン太陽電池のJQA測定によるセル特性
(a:2.5ミクロン厚セル、b:2ミクロン厚セル)

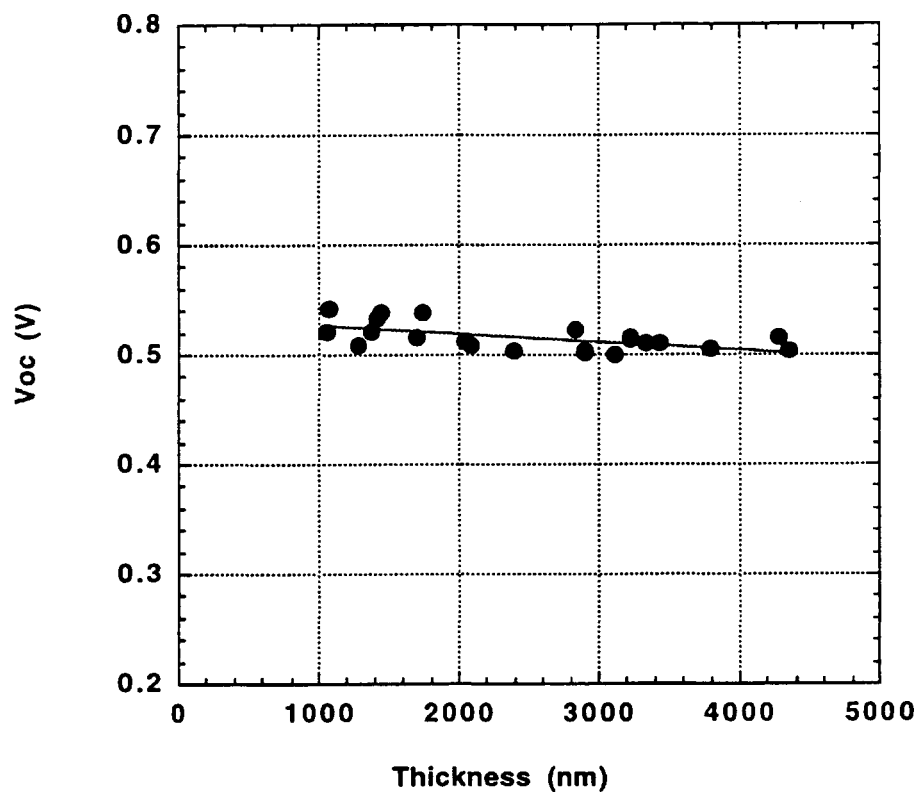


図2.3-1 5ミクロン以下の薄膜多結晶シリコンセルにおける V_{oc} の膜厚依存性

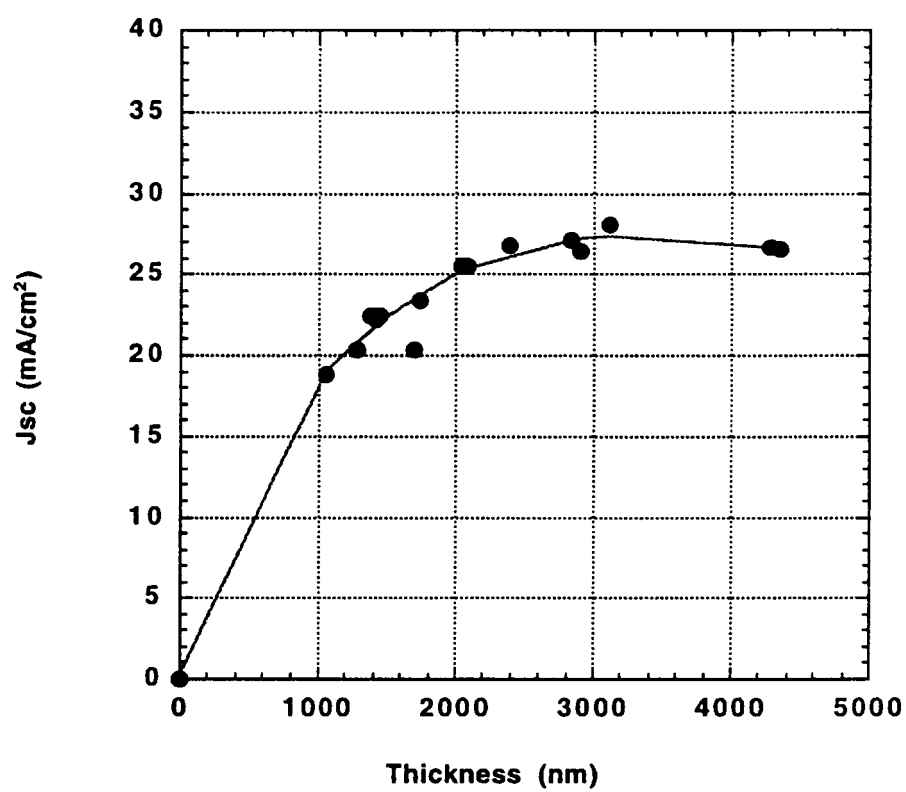


図2.3-2 5ミクロン以下の薄膜多結晶シリコンセルにおける J_{sc} の膜厚依存性

える。故に、薄膜多結晶シリコンセルの高効率化を図るには、3ミクロン以下の膜厚で、高いVocと高いJscを両立できる膜厚の最適値を決定しなければならない。とはいえ、生産性及びコストをも考慮に入れると膜厚は3ミクロン以下の範囲でもできるだけ薄い方が好ましく、最終的には1.5～2ミクロンぐらいで実用化することを目標とし、それを実現できるような裏面電極のテクスチャを検討しなければならない。

次に膜厚を2ミクロン程度に固定し、裏面テクスチャ形状（特にテクスチャサイズ）を変えた薄膜多結晶シリコンセルを作製し、セル性能の変化を観察した。今回、テクスチャサイズを表す一つの指標としてAFM（電子間力顕微鏡）半値幅を用いることにした。このAFM半値幅の値は以下に示す方法によって測定した値であり、あくまで相対値である。まず、AFMでセル表面の5000nm×5000nmの正方形の領域を縦横にプローブでスキャンすることによって測定した。次に、図2.3-3に模式的に示したようにセルの表面テクスチャ構造における凹凸の分布を測定した結果をヒストグラムにする。このヒストグラムにおいて、縦軸は凹凸表面の最も突出した点を基準に定められた0レベルからの深さを表し、横軸はその深さの位置に存在する自由表面の相対的頻度を表している。図2.3-3を例にすれば、表面の凹凸の平均レベルは基準の0レベルから約12の深さにあり、最も深い凹部が約20である。この基準面及び最も深い面は、異常な突起等の存在で誤差の大きな値となるため、表面テクスチャサイズの相対評価は得られたヒストグラムの半値幅の値を用いて行った。

図2.3-4は、いくつか裏面テクスチャ形状を変え、その上に膜厚2ミクロン程度の薄膜多結晶シリコンセルを作製したもののAFM半値幅値とVocおよびJscの関係を示している。また、図2.3-5は同じセルのAFM半値幅値とFFおよびEffの関係を示している。図2.3-4と図2.3-5の結果から、VocとJscそしてFFのうちもっともAFM半値幅の影響を受けているのはFF値であることがわかる。VocとJscはAFM半値幅の値が20ぐらいまであまり影響を受けていない。

ノウ・ハウ指定箇所のため空白

従って、今回指標として用いたセル表面上のテクスチャ構造を示す深さ方向の形状変化は、たいして光閉じ込め効果に寄与していないことがわかった。

次にテクスチャのピッチ（凸部と凸部又は凹部と凹部の間隔）が主に変わる方法により、いくつか裏面反射層の形状の検討を行った。図2.3-6に平坦裏面基板、従来のテ

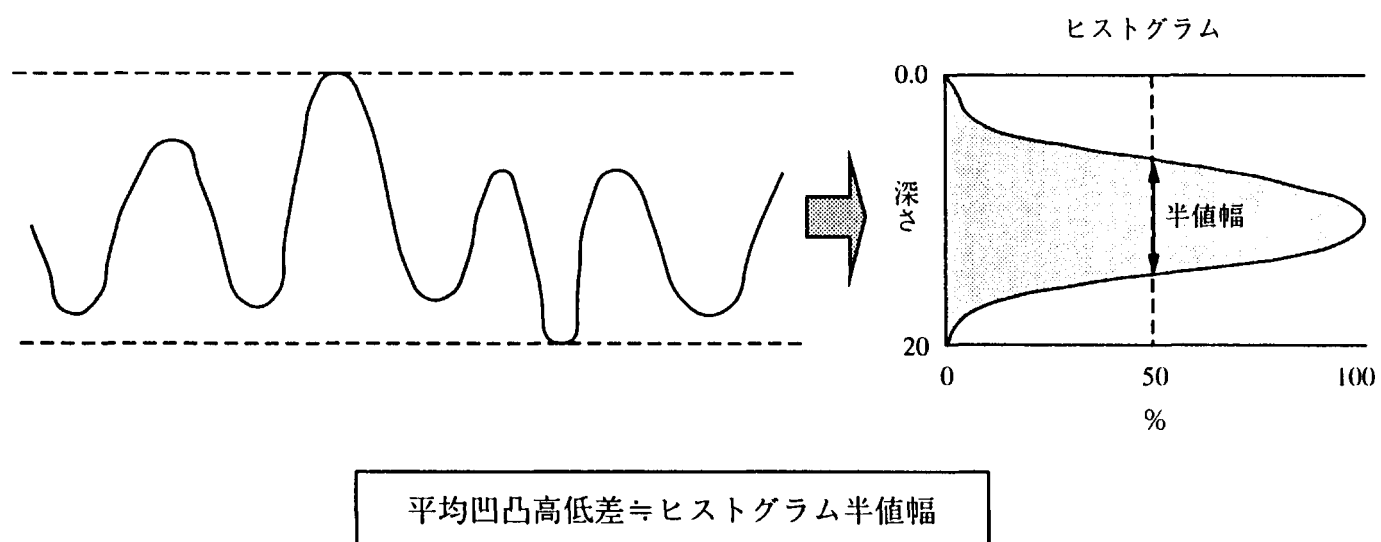


図2.3-3 AFM観察から得られる表面凹凸の高低差（AFM半値幅）の求め方

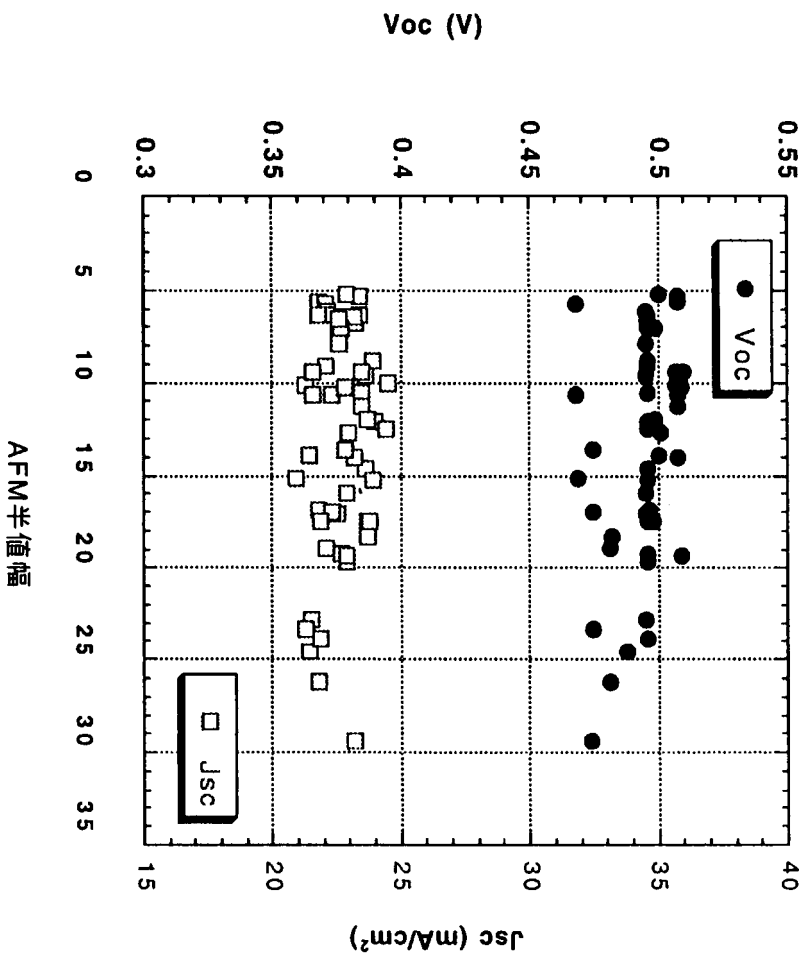


図2.3-4 2ミクロン厚の薄膜多結晶シリコンセルにおけるVocおよびJscのAFM半値幅依存性

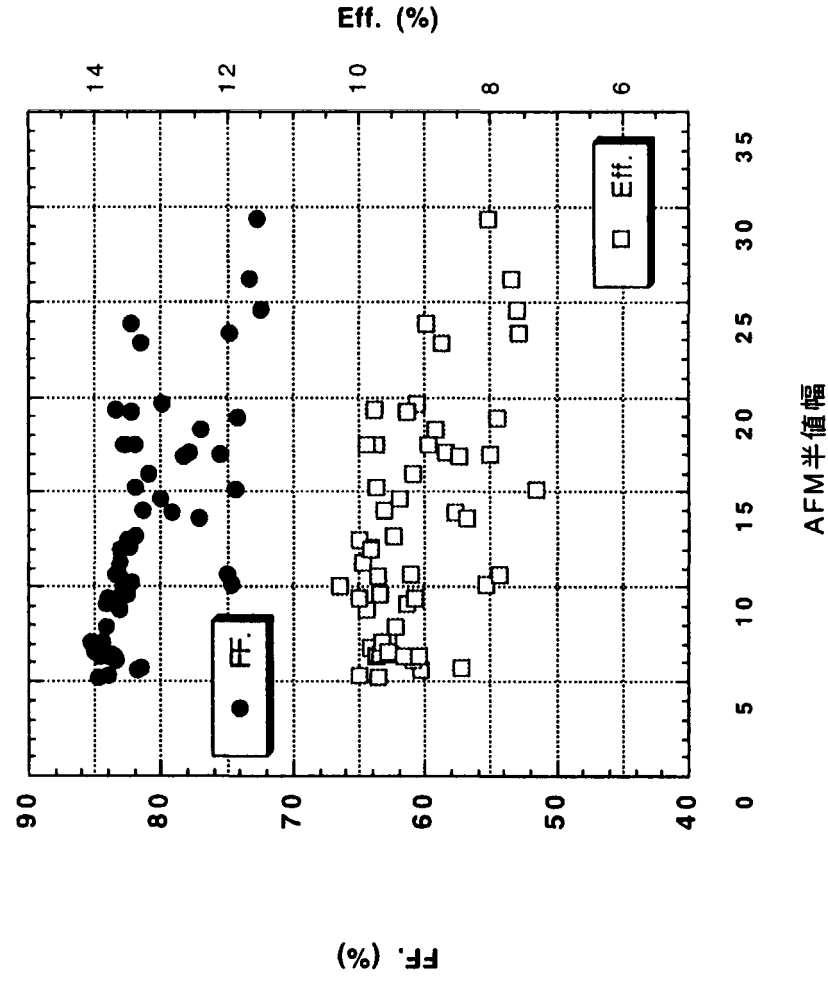


図2.3-5 2ミクロン厚の薄膜多結晶シリコンセルにおけるFFおよび
EffのAFM半振幅依存性

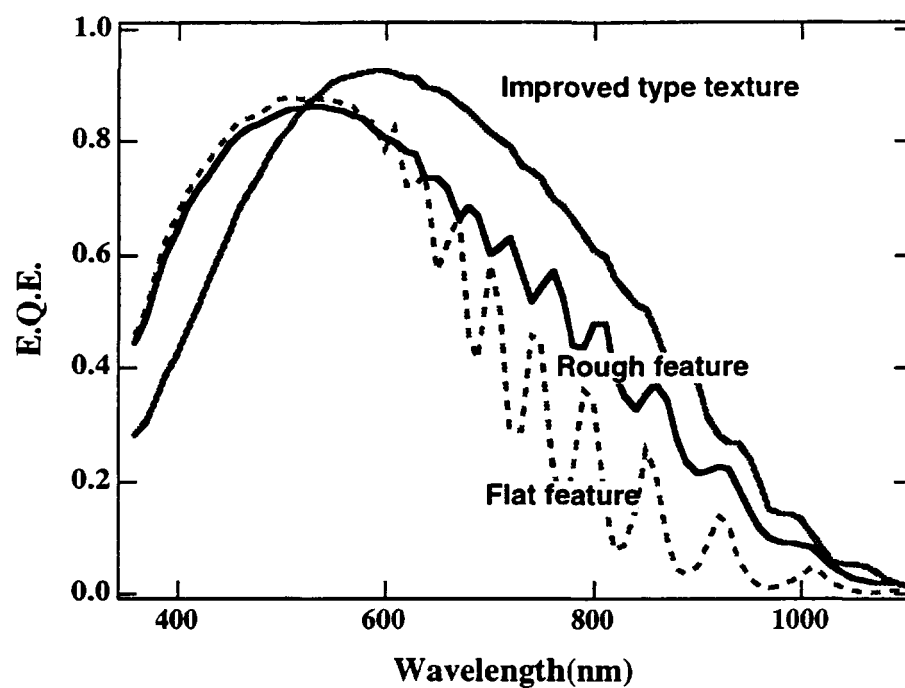


図2.3-6 平坦裏面基板、従来のテクスチャ裏面基板を用いて作製した薄膜poly-Siセル、および今回長波長光感度改善検討により得られたセルの感度スペクトルの比較

クスチャ裏面基板を用いて作製した薄膜多結晶シリコンセル、および今回裏面テクスチャおよび薄膜多結晶の形成条件の改善により得られたセルの感度スペクトルを比較して示す。600nm以上の波長領域に注目すれば、多結晶シリコン薄膜での光の干渉に起因する感度スペクトルの振幅が減少し、また感度の絶対値も向上している。この結果は、長波長光領域での光閉じ込め効果が改善されて薄膜でも十分な感度を有する多結晶シリコンを形成することが可能になったことを表している。今回の検討により、第3章で述べるアモルファスシリコンセルを組み合わせたハイブリッド型太陽電池のボトムセルに適した、長波長感度の高いS T A R構造セルを得ることができた。

2.4 薄膜多結晶シリコン太陽電池の面分布特性

太陽電池の高効率化の要素としてはいろいろな要素があげられるが、面内の均一性すなわち面分布特性も重要な要素の一つである。なぜなら、太陽電池において面分布がばらついている場合には、特性の悪い部分に全体の性能が引きずられ、全体としての太陽電池の性能はその太陽電池が元来有するパフォーマンスを最大限に発揮できないため、過小な性能を示すことになる。したがって、太陽電池の高効率化の研究を行っていく上で、面分布のばらつきを抑える研究を欠かすことはできない。また、電力用太陽電池モジュールとして実用化・量産化を目指すためには、歩留まり及び再現性の高い製膜プロセスを確立する必要がある。プラズマCVD法は4000cm²以上もの大面積モジュールの製造において実績があり、薄膜多結晶シリコンにおいても大面積均一製膜を早期に実現するのに最も有利な製膜プロセスであると考えられる。

そこでプラズマCVD法を用いて薄膜多結晶シリコンを形成した場合に面分布をもたらす要因として、以下のような要素を考えた。これらの要素を制御することにより、太陽電池の面分布が減少し、したがって全体としての性能の向上も期待できる。

- ・ 反応ガスの導入経路
- ・ 反応ガスの電極近辺での流れ
- ・ 乱流の発生原因
- ・ 排気経路
- ・ 電極板の平行性
- ・ power密度の均一性

これらの均一性に関わる要因、特にガス流路の不均一さを制御することにより、100mm×85mm領域内で均一な太陽電池を得ることができた。図2.4-1はS T A R構造薄

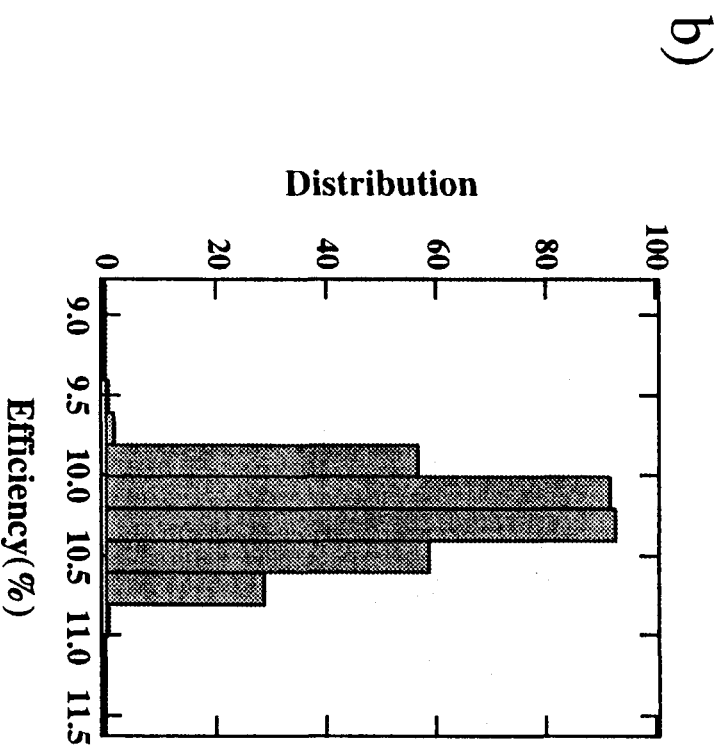
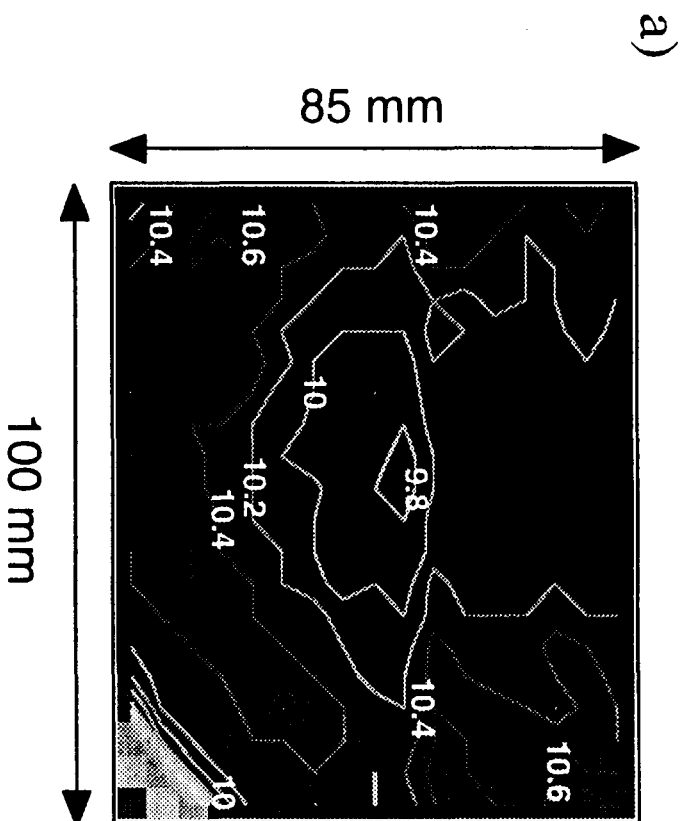


図2.4-1 (a)100mm×85mm領域内での0.25cm²小面積セルの変換効率の面内分布、(b)効率の分布を示すヒストグラム

膜多結晶シリコンセルの均一性を示すための、100mm×85mm領域内での0.25cm²の小面積セルの変換効率（セル特性）の面内分布、および効率の分布を示すヒストグラムである。薄膜多結晶シリコン膜堆積速度は約2ミクロン/hourの堆積速度で行っている。この図で明らかなように、ほぼ全域にわたり高いVocが得られており、大半のセルが10%付近の値に集中している、良好な均一性を得ていることがわかった。

太陽電池の面分布特性の改善は、高性能化を図る上で欠かせない要素である。今回、反応ガスの流れの制御や電極の改善により、面分布特性を改善することができた。この結果をもとに、中面積の薄膜多結晶シリコン太陽電池の作製を行った結果を第6章で述べる。

2.5 結論及び今後の課題

昨年度よりもさらに光閉じ込め効果の向上を図るために表裏テクスチャ形状を改善し、長波長光感度が高く第3章で述べるハイブリッド型シリコン太陽電池のボトムセルに適したS T A R構造セルを得ることができた。また、ガラス基板上にプラズマCVD法にて低温形成した薄膜多結晶シリコン太陽電池（S T A R構造セル）において、100mm×85mm領域内で変換効率10%程度のセルを均一に製膜する技術確立した。

今後の技術開発の課題は、

（1）結晶化制御層及び薄膜多結晶シリコンの成膜技術の深耕による表面テクスチャ構造のさらなる最適化。

（2）高反射裏面層の材料選定、物性・構造パラメータ設定とその成膜技術の深耕による、ガラス基板上に非常に高い反射率を有する裏面光学反射層の作製。

（3）各層の成膜条件の最適化、及び界面の検討。

をベースにした、総合的なセル特性の検討が必要とされる。

第3章 a-Si/薄膜多結晶Si/ハイブリッド型太陽電池

要 旨

アモルファスシリコン (a-Si) セルと薄膜多結晶シリコン (poly-Si) セルとを積層した、ハイブリッド型セル (タンデムセル) の高効率化検討を行った。トッヅセルとなるサブストレート型a-Si/シングルセルの高効率化と高信頼性化を図るため、300℃以上の温度での高温成膜セルを検討し、劣化率を低減することができた。さらにa-Si/poly-Si/poly-Si 3段積層型ハイブリッドセルの安定化効率向上を図るために、各段セルの条件および構造を改善して劣化率を極力抑制した結果、AM1.5光を550時間以上照射した後の安定化効率として12.0% (面積 1.0cm^2) を得た。

3.1 緒 言

太陽電池の低コスト化と高性能化を両立させるために、安価な基板上にプラズマCVD法などの低温プロセスで形成される良質の結晶質シリコンを含む薄膜、すなわち多結晶シリコン (poly-Si) や微結晶シリコン薄膜等を用いた太陽電池の開発が近年精力的に行われている。結晶質薄膜シリコン系材料を用いることの利点は、アモルファスシリコン (a-Si) 系太陽電池と比べて赤外光領域の感度が高いことや光劣化が起らず高い信頼性が得られるなど数多く挙げられ、高効率化と低コスト化の両立という課題を一挙に解決できる次世代太陽電池の最有力候補であると言える。

しかしこれら低温形成プラズマCVD法によるa-Si系および薄膜多結晶シリコン系のいずれも、単独 (シングルセル) 構造での安定化後光電変換効率には最高でも10%程度であり、飛躍的な効率向上のためには画期的なブレークスルーを待たねばならない。その一方で、材料プロセスは現時点のものを用いつつ特性向上を図るために、光吸収特性の異なる複数のセルを2ないし3段積層した構造 (タンデム型、ハイブリッド型) が検討されている。積層構造としたときの利点には、(1) 幅広い光スペクトル領域を分割して受光させることができ、光の有効利用が図れる、(2) 高い開放端電圧が得られる、(3) a-Si系材料を用いた時に観測される、光劣化現象に基づく光電変換特性の低下率をある程度抑制できる、等が挙げられる。

ここで述べるa-Si/poly-Si系薄膜ハイブリッド型太陽電池は、両太陽電池とも低温形成プラズマCVD法にて製膜されることによって連続形成できる。つまり両者が類似の

プロセスで形成されるため、コストダウンのためには極めて有利である。高効率化という観点からも、a-Siと結晶質シリコンのバンドギャップの組み合わせは、太陽光スペクトルとの整合性から見ても理想に近いものであり、達成可能な理論予測効率も高い。このように低コスト・高効率・高信頼性といった高い潜在的ポテンシャルに加え、各々の材料技術の完成度の点や資源面・環境面を考慮しても現実的で実用性に優れたものであると言える。

一方、当社では独自に薄膜poly-Si太陽電池の開発をここ数年来進めてきた結果、レーザーアニール法を用いたシリコン初期膜による結晶化制御、プラズマCVD法による低温成膜プロセス、および光閉じこめ効果を向上させるためのSTAR構造といった、高効率化と実用性を両立させるための要素技術の開発に成功している。またa-Si太陽電池においても、電力用として応用可能な大面積モジュール形成技術の開発を確立している。そこで、昨年度より次世代の実用的太陽電池として期待されるa-Si/薄膜poly-Siハイブリッド型太陽電池の製造技術開発を本格的に行うに至った。本報では、このようなa-Si/poly-Siハイブリッド型太陽電池の高効率化技術開発の一環として、トップセルであるa-Siセルの高効率化・高信頼性化を目的とした検討、並びに安定化効率向上を目指したハイブリッド型太陽電池のセル構造の検討等について述べる。

3.2 a-Siセルの高温成膜検討

a-Siの膜物性や光劣化現象は、膜中の水素原子の量やシリコンと水素の結合状態（Si-HやSi-H₂など）と相関があるということが知られている。膜堆積条件のうち成膜温度が高い条件（例えば300～400℃付近）で形成したa-Si膜は、水素原子含有量が通常条件（例えば200℃付近）の時よりも少ないため、光照射による膜の光電物性の劣化も少ないと考えられる。ところが、実際に太陽電池等の半導体接合と電極材料膜で構成される光電変換デバイスに適用しても、それらの接合界面特性があまり良好でないために、a-Si膜自身の光照射による安定性は高いにしても結局デバイス特性として高い性能のものは容易に得られない。その理由の具体例を挙げると、p-i-nスーパーストレート型セルの場合は、透明電極上にp層を形成する際の温度が高いと透明電極自身の還元や電極構成元素の拡散という問題が発生する。また、p層のみ通常の低温条件で形成したとしても、その後i層以降を成膜する際にp層およびp/i界面が高温状態に曝されるため、これらの特性が低下してしまう。一方のn-i-pサブストレート型セルの場合は、n層堆積後にi層を成膜するので、i層中へのリン原子の拡散が問題となる。しかし、p層および

表面側透明電極の成膜は従来通りの低温条件を用いることができるため、太陽電池の出力特性に大きく関わるi/p界面およびp層の特性低下の心配はp-i-n型セルの場合よりは少ない。従って、高温成膜を検討するには後者のn-i-p型セルの方が本質的に有利であろうと考えられる。本節では、a-Siセルの安定性向上を目的としたn-i-p型セルの高温成膜の検討結果について述べる。

図3.2-1は、i a-Si層成膜温度200℃、300℃、および400℃で作製したn-i-p型a-SiセルのI-V特性を、また図3.2-2はa-Siセル出力パラメーターのうち V_{oc} ・F.F.のi層成膜温度依存性を表したものである。i層膜厚はいずれも300nmで一定とした。まず図3.2-1から、200℃の条件に比べて高温成膜セルの J_{sc} が高くなっていることがわかる。これは成膜温度が高いほどa-Si膜の水素含有量が減少してバンドギャップが狭くなり、長波長感度が高くなることに対応している。また同様の理由により V_{oc} は逆に高温成膜条件ほど低くなっており、図3.2-2の成膜温度依存性のグラフからもその傾向が確認できる。一方、成膜温度が上昇するに従いF.F.は著しく低下してしまっている。これは先に述べたn層からi層へのリンの拡散が、高温成膜条件ほど顕著に起こってしまうためと思われる。

高温成膜n-i-p型セルのF.F.を改善させる方法として、i層へボロンを微量ドーピングするカウンタードーピングを検討した。

ノウ・ハウ指定箇所のため空白

図3.2-3にi層への

ボロン原子カウンタードーピングの有無によるI-V特性を比較して示す。i a-Si層の成膜温度は350℃、膜厚はいずれも300nmである。カウンタードーピングを施すことにより、 V_{oc} が約0.02V、F.F. が約5%程度向上し、セル特性が改善できることが確認できた。弱n型化していたi層がカウンタードーピングによって真性型に近づいたことにより、内部電界が均一分布し、電界の弱い部分でのキャリアの再結合ロスが減少したことによると考えられる。ドーピング濃度およびi層成膜中のドーピング量のプロファイルを詳細に最適化することで、さらにセル特性を向上させることができる可能性もある。

高温成膜a-Siセルは長波長光感度が高く、従来温度条件のセルよりも J_{sc} が比較的高い値が見込まれるため、i a-Si層の膜厚を薄くしても高性能化が期待される。また、膜厚を薄くすれば光安定性もさらに向上させることができる。図3.2-4に、今回の検討結果により得られた高温成膜n-i-p型a-SiセルのI-V特性を示す。i層成膜温度は350℃、膜厚は200nmと従来の300nm～400nmよりも薄い膜厚としている。面積0.25cm²という小面積のセルではあるが、 $V_{oc} = 0.862\text{volts}$ 、 $J_{sc} = 15.3\text{mA/cm}^2$ 、F.F. = 68.0%、変換効率9.0%

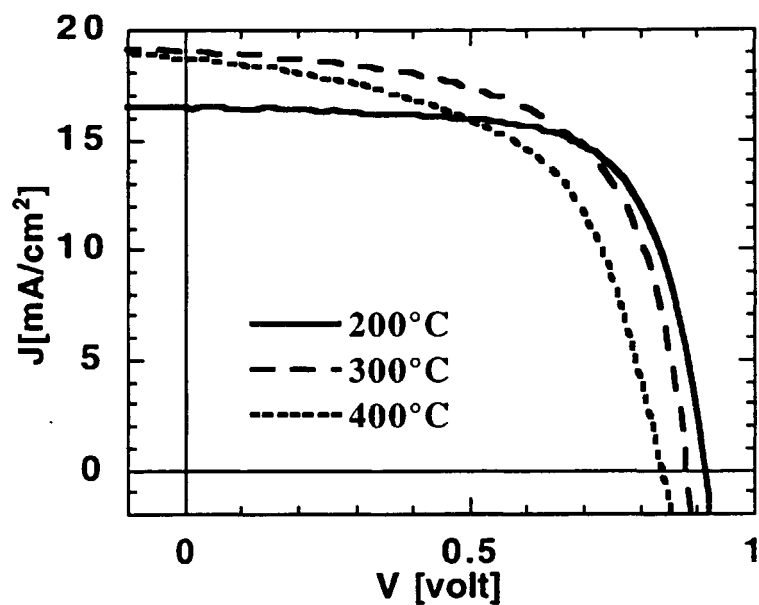


図3.2-1 i a-Si成膜温度200°C、300°C、および400°Cで作製したa-SiセルのI-V特性の比較。i層膜厚はいずれも300nm。

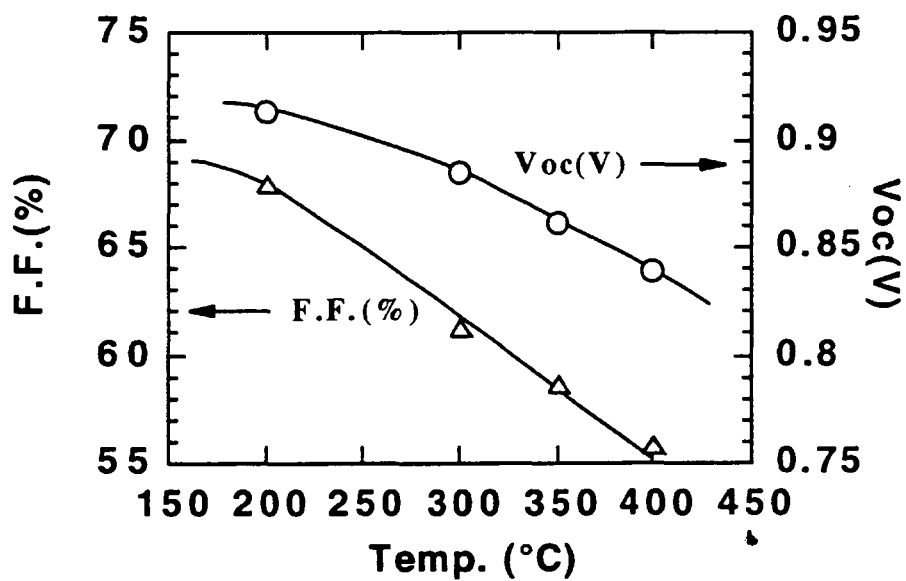


図3.2-2 n-i-p型a-SiセルのVoc・F.F.のi層成膜温度依存性。

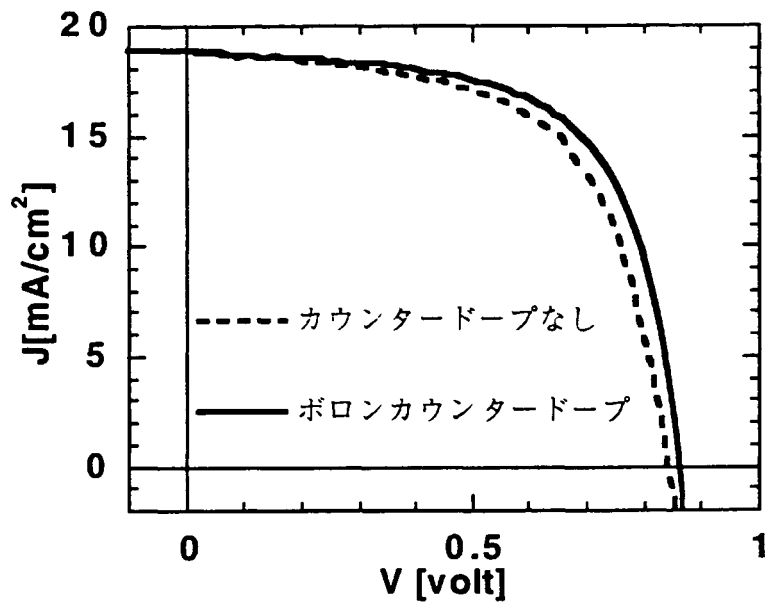


図3.2-3 i層へのボロン原子カウンタードーピングの有無によるI-V特性の比較。
a-Si層の成膜温度は350℃、膜厚300nm。

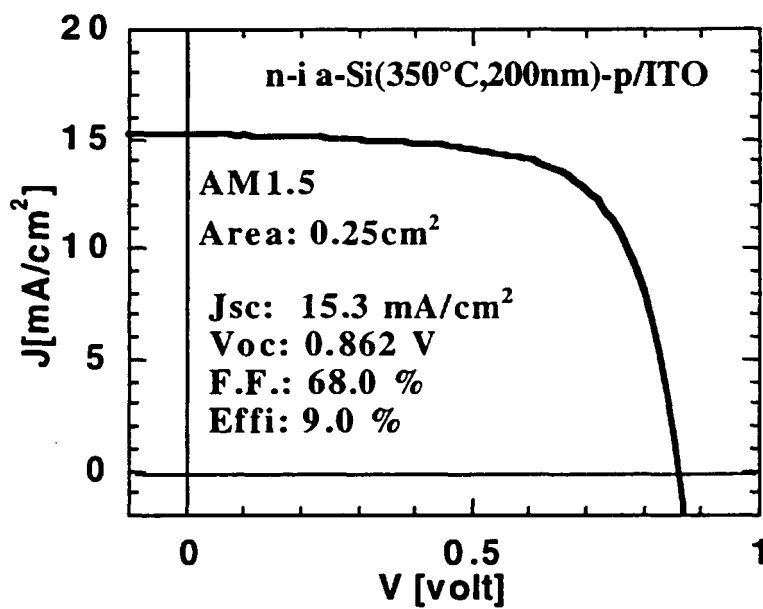


図3.2-4 検討結果により得られた高温成膜n-i-p型a-SiセルのI-V特性。
i層成膜温度は350℃、膜厚は200nm。

と、検討初期段階ながら高温で成膜したセルとしては比較的良好な特性が得られている。

さらに、光劣化試験を簡単に実施した結果を表3.2-1にまとめた。ここでは初期効率、20時間劣化後効率、ならびに劣化後と初期の効率比の値を示しており、200℃成膜セル（i層膜厚400nm）、および350℃成膜セル（i層膜厚200nm）の場合を比較した。劣化試験はAM1.5、100mA/cm²の光照射、温度50℃、回路開放状態で実施した。初期効率は200℃成膜セルの方が高いが、わずか20時間の劣化後効率では逆転して350℃成膜セルの方が効率が高くなっている。i層の安定性向上に加えて膜厚が比較的薄いことも相まって、期待通りセル特性の光安定性も非常に優れていることがわかる。

表3.2-1 200℃成膜セル、350℃成膜セルの初期効率、20時間劣化後効率、
ならびに劣化後と初期の効率比の比較。

	i層膜厚	初期効率	20時間劣化後	劣化後／初期
200℃成膜 n-i-pセル	400nm	10.3%	8.2%	0.79
350℃成膜 n-i-pセル	200nm	9.0%	8.5%	0.94

3.3 a-Si/poly-Si/poly-Siハイブリッド型セルへの応用

STAR構造薄膜多結晶シリコンセルの検討結果を用いて、より高効率化を図るためにアモルファスシリコンセルと組み合わせたハイブリッド型セルの検討を行った。すでに昨年度までにa-Si/poly-Si 2段積層型ハイブリッドセルにて初期変換効率13.5%を、またa-Si/poly-Si/poly-Si 3段積層型ハイブリッドセルにおいては初期変換効率12.2%、安定化効率11.5%（劣化率約7%）を得ている。トップa-Siセルの膜厚が薄いところで光電流がバランスされるように設計するため、3段積層型の方が劣化率が少なく、劣化後の安定化効率も有利となる。

この3段積層型セルにてさらに劣化率を抑制するために、以下の概念に基づいて設計を行った。

- （1）トップa-Siセルの膜厚をできるだけ薄くする。また、a-Si膜自身も極力劣化の少ない高品質膜が出来る条件で成膜する。
- （2）初期性能において、a-Siセルで光電流が律速しないよう、各段セルの膜厚および条件を設定する。これにより、積層セル全体の劣化、特にF.F.の劣化を最小限に抑制する。

図3.3-1に、今回検討したハイブリッドセルの550時間光照射後のI-V特性を、図3.3-2に変換効率の劣化試験時間依存性を示す。セル面積は 1cm^2 、各段セルの活性層膜厚はそれぞれトップa-Siセルが90nm、ミドル多結晶シリコンセルが $1.5\mu\text{m}$ 、ボトム多結晶シリコンセルが $3.5\mu\text{m}$ である。劣化試験はAM1.5, $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の光照射、温度 48°C 、回路開放状態で実施した。その結果図3.3-1で示す通り、劣化試験後の安定化効率12.0%という高い値を得た（自社測定）。本ハイブリッドセルは劣化試験後もFFが76%と高い値を維持しており、光劣化率が非常に小さいセルであることがわかった。

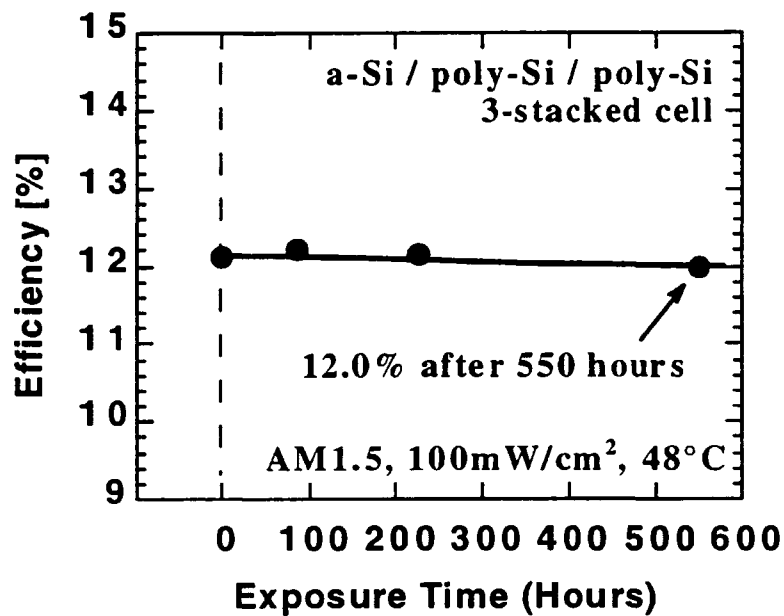


図3.3-1 a-Si/poly-Si/poly-Si 3段積層型ハイブリッドセルの光劣化試験後のI-V特性。

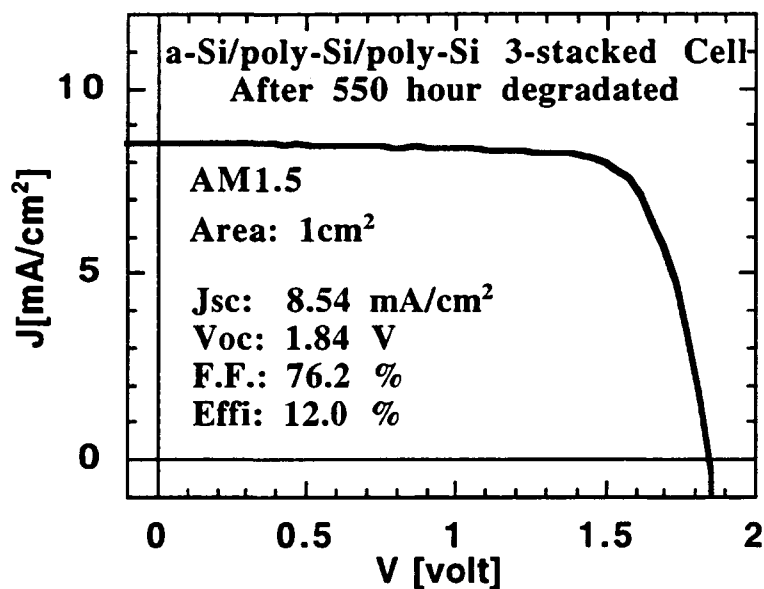


図3.3-2 a-Si/poly-Si/poly-Si 3段積層型ハイブリッドセルの劣化試験結果。

3.4 結論及び今後の課題

アモルファスシリコン (a-Si) セルと薄膜多結晶シリコン (poly-Si) セルとを積層した、ハイブリッド型セル (タンデムセル) の高効率化検討を行った。トップセルとなるサブストレート型a-Siシングルセルの高性能化と高信頼性化を図るため、300℃以上の温度での高温成膜セルを検討し、劣化率を低減することができた。さらにa-Si/poly-Si/poly-Si 3段積層型ハイブリッドセルの安定化効率向上を図るために、各段セルの条件および構造を改善して劣化率を極力抑制した結果、AM1.5光を550時間以上照射した後の安定化効率として12.0% (面積1.0cm²) を得た。

今後は、各ユニットセルのさらなる高性能化を進めていくとともに、2段積層型、3段積層型を中心に、セル構造や用いるユニットセル材料にバリエーションを増やし、より高効率で高信頼性をも合わせ持ったハイブリッド型太陽電池の開発を目指す予定である。

第4章 薄膜多結晶シリコン太陽電池の加工プロセス検討

要 旨

薄膜多結晶シリコン太陽電池の集積化工程の検討を行った。レーザースクライブプロセスと蒸着プロセス、洗浄プロセスの組み合わせにより集積構造の作製が可能であることが分かった。5インチ基板を用いて作製した6段集積セルにおいて変換効率7.55%を達成した（単位セル効率7.1%）。

4.1 緒 言

薄膜多結晶シリコン太陽電池の膜中の一部のピンホール或いは不均一分布により、太陽電池セル全体の光電変換特性が得られなかったり、規格面積に対する太陽電池収率が低下することがある。また、モジュール電流を高く設計することは、抵抗ロスによるモジュール効率の低下の一因となる。薄膜系の大面積モジュールにおいては、太陽電池を集積化する方法が採用され、それによって一部の欠陥セルによるモジュール全体の効率低下を最小限にとどめ、モジュール電流の低電流化を可能としている。

大面積薄膜多結晶シリコン太陽電池のモジュール化においても、同様の集積構造の形成プロセスの確立が必要となる。今回、集積構造の作製に、3つのパターン化プロセスを検討した。レーザースクライブ装置を用いて、下地電極の分離、上部下部電極コンタクト、セル分離の工程が独立して実施した。集積型薄膜太陽電池の製造コストを低減するためには、パターンプロセスの一括化、真空プロセスの一貫化、アライメント処理の簡素化が重要となる。

ノウ・ハウ指定箇所のため空白

以上の幾つかの集積構造を実現するためには、下地電極の絶縁スクライブ、下地電極を残してのシリコン層及びくし電極層の分離スクライブ及び下地電極からくし電極まで含めての分離スクライブ技術を確立する必要がある、薄膜多結晶シリコン層を含めたハイブリッドセルでは従来のアモルファスシリコンセルの加工条件とは異なってくると考えられる。

次節では、各スクライブプロセスに関する詳細な検討結果を示す。次次節では集積化セルの作製プロセスの工程収率及び変換効率に関する詳細を報告する。

4.2 薄膜多結晶シリコン太陽電池のレーザースクライブ検討

4.2.1 薄膜多結晶シリコン太陽電池の下地電極スクライブ

前節4.1で説明したnip型薄膜多結晶シリコン太陽電池集積構造2を構成する下地電極のレーザースクライブの条件検討を実施した。ガラス基板上に形成した下地電極に対して短冊形レーザースクライブパターン(10mm×50mm)を用いて下地電極のレーザースクライブを実施し、分割された下地電極間の抵抗を測定した。スクライブ線間の電気抵抗が十分に大きい場合、下地電極がレーザースクライブパターンに従い良好に切断されたと判断した。作製したスクライブ線の評価基準は、絶縁優秀：スクライブ線間抵抗 $\geq 10\text{M}\Omega$ 、絶縁良好：スクライブ線間抵抗 $\geq 1\text{M}\Omega$ 、及び絶縁不良：スクライブ線間抵抗 $< 1\text{M}\Omega$ とした。

図4.2.1-1に下地電極のレーザースクライブ工程の概略図を示した。レーザー光源はNd:YAG(NEC製SL115)の第二高調波を使用した。下地電極、ガラス基板、及びレーザー光入射方向の関係は、レーザー光/下地電極/ガラス基板/架台の順の配置関係を採用した。フォーカス位置は下地電極基板に対するレーザー光焦点位置を0とし、レーザー光入射方向に架台を移動する方向を+方向、レーザー入射方向から遠ざかる方向を-方向として示した。本検討では、レーザー出力は0.45Wから0.90Wの範囲で、フォーカス位置は-1.5mmから3.5mmの範囲で変化させ、スクライブ速度(以下線速)は25mm/s、あるいは45mm/sの条件を用いた。

ノウ・ハウ指定箇所のため空白

表4.2.1-1に下地電極レーザースクライブ条件と得られたスクライブ線の電気特性およびその形態について示した。下地電極分離の状態を示すスクライブ線間の電気抵抗は、レーザー出力／フォーカス位置の条件が0.45W／2.5mm、及び0.60W／3.0mmで優れており、同条件よりフォーカス位置が基板側に近い場合よりもその電気特性は優れていることが分かった。これはスクライブ線の線幅の違いによるものと推察される。前記条件よりもフォーカス位置が遠くなる条件では、スクライブ線幅が大きくなるものの単位面積当たりのレーザー出力が低下してレーザースクライブ加工性が低下したものと考えられる。

図4.2.1-2にスクライブ条件と得られたスクライブ線の電気特性の関係を模式的に示した。この模式図よりレーザースクライブの条件が基本的にレーザー出力とフォーカスのバランスに優れる領域で良好であり、レーザーの単位面積当たりの出力に相関することが推察される。

上記検討をベースとして下地電極の絶縁スクライブの歩留まりについて調べ、表4.2.1-2にスクライブ条件との関係を示した。前記検討でスクライブ線の加工性が良好であった、レーザー出力／フォーカス位置条件0.60W／3.0mmでは、良好なスクライブ線が得られる割合は67%（線間1M Ω 以上の割合）であり満足できるレベルではなかった。この原因はガラス基板の汚れ、あるいは下地電極の形成不全の影響と考えられる。一方、フォーカス位置を基板上の近傍とした、0.60W／-0.5mm及び0.60W／0mmの条件では良好なスクライブ線の割合は100%であった。したがって、スクライブ基板の欠損・不均一部分の存在を考慮した場合、ややスクライブ線の電気特性は低下するもののフォーカスを基板上の焦点近傍とし、下地基板にレーザースクライブ痕が形成される程度の条件で加工することが有利であることが分かった。このように良好に下地電極層分離が可能なレーザースクライブ条件を得ることができた。

4.2.2 薄膜多結晶シリコン太陽電池のシリコン層スクライブ

前節4.1で説明したnip型薄膜多結晶シリコン太陽電池集積構造を構成するシリコン層のレーザースクライブの条件検討を実施した。下地電極上に形成した多結晶シリコン層に対して、レーザー光／多結晶シリコン層／下地電極／ガラス基板／架台の配置関係にて、Nd：YAG（NEC製SL115）の第二高調波を用いてレーザースクライブを実施した。レーザー出力は0.20Wから0.60Wの範囲で、フォーカス位置は-0.5mmから-4.0mmの範囲で変化させ、線速は30mm/sとした。

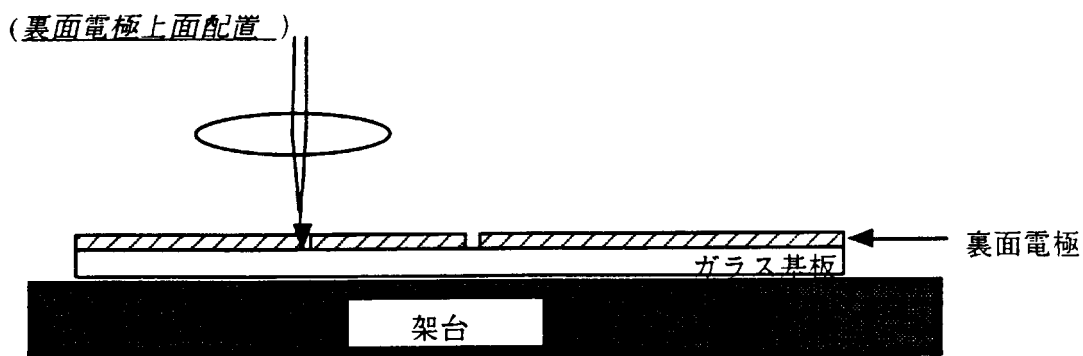


図4.2.1-1 裏面電極レーザスクライブのプロセス概略図

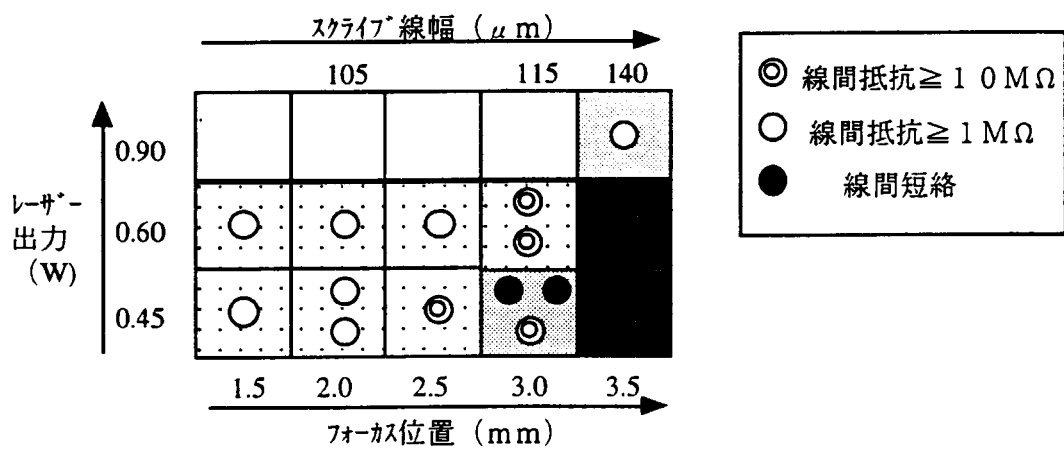


図4.2.1-2 裏面電極レーザスクライブの結果

表4.2.1-1 下地電極のレーザースクライブの結果

レーザー出力	フォーカス位置	線速	スクライブ線間の抵抗	線幅
(W)	(mm)	(mm/s)	(Ω)	(μ m)
0.45	1.5	25	$\geq 1M$	未測定
0.45	2.0	25	$\geq 1M$	105
0.45	2.5	25	$\geq 10M$	未測定
0.45	3.0	25	100~1M	115
0.45	3.5	25	~100	140
0.60	1.5	25	$\geq 1M$	未測定
0.60	2.0	25	$\geq 1M$	105
0.60	2.5	25	$\geq 1M$	未測定
0.60	3.0	25	$\geq 10M$	115
0.60	3.5	25	~100	140
0.90	3.5	25	$\geq 1M$	140

表4.2.1-2 下地電極のレーザースクライブ条件と歩留まりの関係

レーザー出力 (W)	フォーカス位置 (mm)	線速 (mm/s)	良好なスクライブ線 の割合 (%)	線幅 (μ m)	スクライブ線の形態
0.45	2.5	25	96	未測定	下地面にレーザー痕なし
0.60	-1.5	45	0	—	レーザースクライブ不可
0.60	-1.0	45	96	32	下地面にレーザー痕非連続
0.60	-0.5	45	100	30	下地面にレーザー痕連続
0.60	0	45	100	25	下地面にレーザー痕連続
0.60	3.0	25	67	未測定	下地面にレーザー痕なし
0.90	3.0	25	100	未測定	下地面にレーザー痕非連続

表4.2.2-1に多結晶シリコン層レーザースクライブ条件と得られたスクライブ線の性状について示した。レーザー出力0.60Wを用いた場合、フォーカス位置が -0.5mm から -2.5mm の広い範囲で多結晶シリコン層スクライブが可能であり、レーザー出力が小さくなるに従って多結晶シリコン層スクライブの加工範囲は狭くなることが分かった。また、多結晶シリコン層スクライブの線幅はフォーカス位置が基板上の焦点より遠くなるに従って広くなる傾向を示した。スクライブ線の状態観察からレーザー出力が大きく、フォーカスが基板上の焦点位置に近い加工条件においては、下地電極上にレーザースクライブ痕の形成が観察された。

下地電極の損傷は、前節4.1のnip型薄膜多結晶シリコン太陽電池集積構造において回路の内部抵抗を増大させる可能性が高い。多結晶シリコン層スクライブでは、1) スクライブ線を確保し、櫛電極部の裏面電極への導通を確保すること、2) 下地電極への損傷を最低限に抑制し、内部抵抗の増大を抑制することが重要となる。懸念する条件を満足するシリコンスクライブ条件を見いだすために、図4.2.2-1に示した、ガラス基板／下地電極／多結晶シリコン層／蒸着金属（マスクにて図4.2.2-1に示すようにシリコン層スクライブ線上に金属電極を存在させる、スクライブ線間距離 0.5mm 、金属部分 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 、電極間 10mm ）の構造を有する基板を作製し、その蒸着金属電極間の電気特性を評価した。レーザー出力は 0.60W 、フォーカス位置は -0.5mm から -3.0mm の範囲で変化させ、線速は 30mm/s とした。

表4.2.2-2に多結晶シリコン層スクライブ条件と、作製した蒸着電極間の抵抗、及び多結晶シリコン層スクライブ線の性状を示した。フォーカス位置が焦点に近い場合、例えばフォーカス位置の値が -0.5mm である場合、電極間の抵抗は $580\text{k}\Omega$ と大きく、フォーカスが基板上の焦点より遠くなるに従って低下することが分かった。これは図4.2.2-2に示した多結晶シリコン層スクライブ状態の顕微鏡観察結果と一致しており、フォーカス位置が基板上の焦点に近い場合、下地電極がレーザースクライブにより損傷を受け、電極間の抵抗を増大しているためと考えられる。一方、例えば、レーザー出力： 0.60W ／フォーカス位置： -2.0mm の条件に見られるように、レーザー出力とフォーカスをバランスさせることにより、図4.2.2-3に示すように下地電極の損傷のない良好な多結晶シリコン層スクライブ条件も見出された。

表4.2.2-1 シリコン層スクライブ条件と得られたスクライブ線の性状について

スクライブ条件 レーザー出力 (W)	フォーカス の位置 (mm)	スクライブ線		スクライブ線の線幅 (μm)
		評価	状態	
0.60	-0.5	○	線底にレーザー痕	70
0.60	-1.0	○	線底にレーザー痕	
0.60	-1.5	○	線底に少しレーザー痕	
0.60	-2.0	○		80
0.60	-2.5	○		
0.60	-3.0	△	線壁に乱れ	
0.60	-3.5	×	線壁が大きく乱れ	
0.60	-4.0	×	線が埋まりつつある	
0.40	-0.5	○	線底にレーザー痕	
0.40	-1.0	○	線底に少しレーザー痕	55
0.40	-1.5	○		70
0.40	-2.0	○		
0.40	-2.5	△	線壁に乱れ	
0.40	-3.0	×	線が埋まりつつある	
0.40	-3.5	×	線が埋まりつつある	
0.40	-4.0	×	線が埋まりつつある	
0.20	-0.5	○		45
0.20	-1.0	△	線壁に乱れ	
0.20	-1.5	×	線が埋まりつつある	
0.20	-2.0	×	線が埋まりつつある	55
0.20	-2.5	×	線が埋まる	
0.20	-3.0	×	線が埋まる	
0.20	-3.5	×	線が埋まる	
0.20	-4.0	×	線が埋まる	

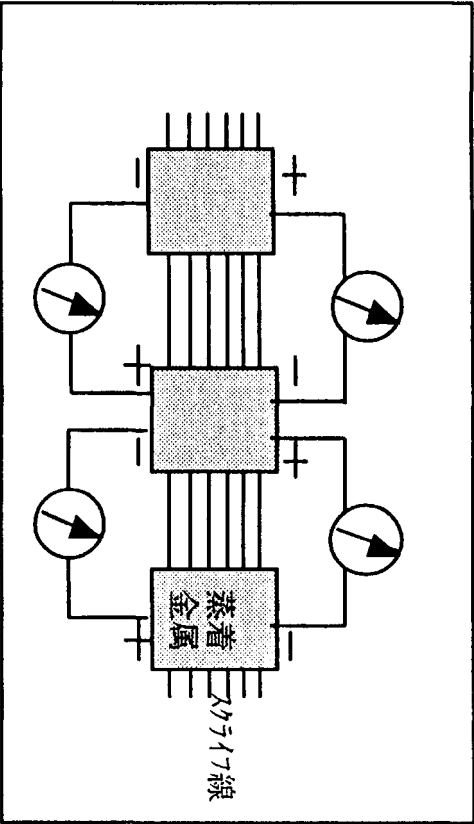


図4.2.2-1 シリコン層レーザースクライフ条件のモデル実験の概略

表4.2.2-2 シリコン層スクライフ条件とメタル蒸着後の内部抵抗の関係

レーザー出力 (W)	フォーカスの位置 (mm)	線速度 (mm/s)	スクライフ線の状態	スクライフ線の線幅 (μ m)	スクライフ線の 相対抵抗比較 (Ω)
0.60	-0.5	30	線底にレーザー痕	35	580k
	-1.0	30	線底にレーザー痕	35	860
	-1.5	30	線底に少しレーザー痕	40	54
	-2.0	30	線良好	50	135
	-2.5	30	線壁に乱れ	45	78
	-3.0	30	線壁に乱れ	45	13

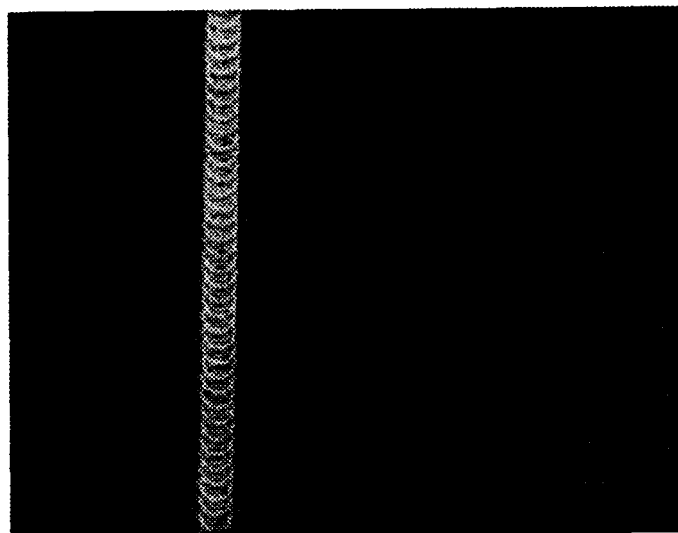


図4.2.2-2 シリコン層レーザスクライプ部の顕微鏡写真1
(倍率200倍)。下地電極に損傷のある場合。

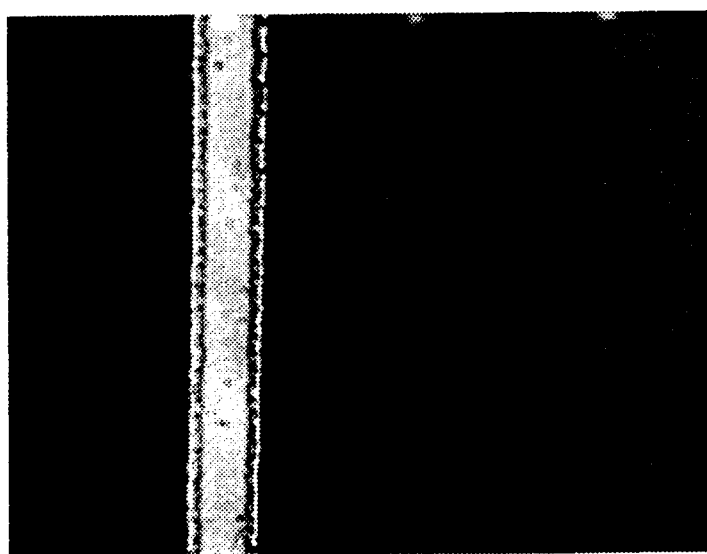


図4.2.2-3 シリコン層レーザスクライプ部の顕微鏡写真2
(倍率200倍)。下地電極に損傷のない場合。

4.2.3 薄膜多結晶シリコン太陽電池の金属スクライブ

前節4.1で説明したnip型薄膜多結晶シリコン太陽電池集積構造2を構成する金属層のレーザースクライブの条件検討を目的として、多結晶シリコン層上に形成した金属層（櫛電極部分に対応）に対して金属層スクライブパターンを作製し（図4.2.3-1に示すように5mm角のスクライブパターンの分離セルを作製し）、得られた分離セルの電気特性をカーブトレーザーにより測定・評価した。評価基準は、良好：ほぼ良好なダイオード特性を有する、ややシャント成分：若干であるがシャント成分を含む、シャント成分：シャント成分が明らかに存在する、リーク：金属層の分離が不良、断線：下地電極が分離されており導通がない、の5段階とした。レーザースクライブ光源はNd：YAG（NEC製SL115）の第二高調波を用いた。レーザー出力は0.20Wから0.60Wの範囲で、フォーカス位置は-3.5mmから-5.0mmの範囲、線速は50mm/s～75mm/sの範囲とした。シリコン層の厚みは2.8 μ mと3.8 μ mの基板を用いた。

ノウ・ハウ指定箇所のため空白

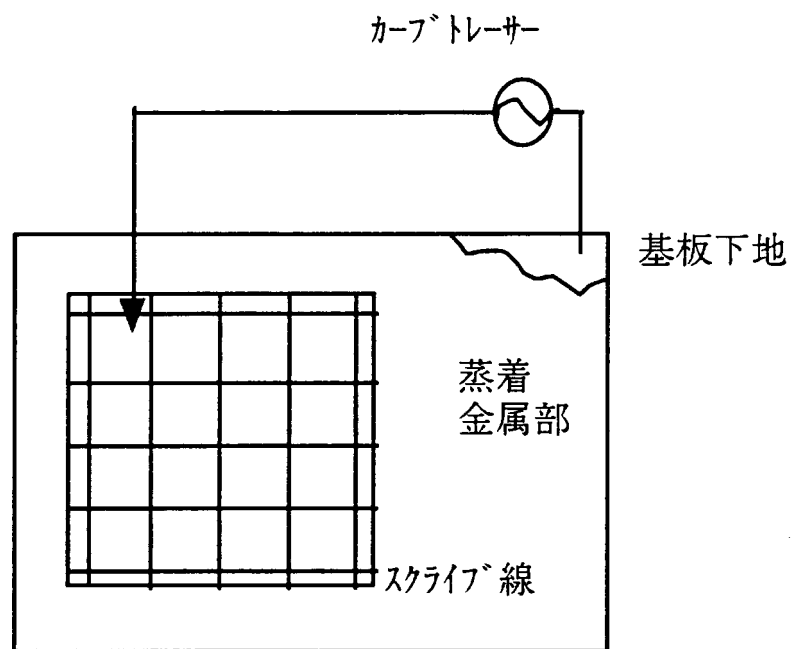


図4.2.3-1 蒸着金属のスクライブ条件のモデル実験の概略

ノウ・ハウ指定箇所のため空白

4.3 集積化工程収率検討

図4.1-1の集積構造3の作製工程の類似プロセスとして、隣接セル間の接続に、スクリーン印刷の代わりにワイヤーボンディングを用いる方法を検討した。まず、ガラス基板上に下地電極・シリコン膜・透明電極を成膜する。レーザースクライブ装置を用いて透明電極とシリコン膜を取り除く条件で、セル分離ラインと下地電極とのコンタクトラインの2種類のラインをスクライブする。次にエッチング処理でシリコン膜のクリーニングを行う。次に下地電極とのコンタクト部とくし電極部の製膜を行う。その後、下地電極・シリコン膜・透明電極を取り除く条件でセル分離の絶縁スクライブを行う。最後にくし電極と、セル分離ラインをはさんだ隣の下地電極とのコンタクト部分をワイヤーで接合して、集積セルが完成する。

この工程でセルを作製するためのレーザースクライブ条件として、セル分離ラインと下地電極とのコンタクトライン、下地電極・シリコン膜・透明電極を取り除く絶縁スクライブの2通りの条件がある。セル分離・コンタクトスクライブは通常のセルの分離スクライブ条件をそのまま用いた。条件はPower: 0.5W、Focus: -5mm、線速: 100mm/secである。絶縁スクライブの条件検討結果を表4.3-1に示す。

これらの条件により、集積セルを作製した。5インチ角の基板サイズの中に、1.2 cmのセルが36個できるパターンを用い、歩留まり向上のために以下のような検討を行った。工程を流す際、どの工程で歩留まりが悪くなるかを確認するため、各工程が終わるごとにカーブトレーサーを用いてダイオード特性が出ているかを確認しながら工程を進めた。

まず、下地電極をパターニングしてセル化し、パターニングなしのセルと比較して歩留まりが向上するかの検討を行った。下地電極のパターニング方法としては、レーザースクライブで下地電極を絶縁してパターニングする方法と、マスキングして成膜を行いパターニングする方法の2通りがあり、それぞれの方法で評価を行った。それぞれの歩留まり評価結果を図4.3-1に示す。レーザ後の歩留まりは、36セル中8割程度のセルでダイオード特性ができていたが、くし電極の成膜を行うとほとんどのセルでリークしてしまった。この為リーク原因はくし電極にあることがわかった。

ノウ・ハウ指定箇所のため空白

4.4 集積セルの特性

5 インチ角基板上に作製した薄膜多結晶シリコン膜をレーザースクラライブによる p 層分離と蒸着Agを用いたくし電極形成により単位セルを36個分離作製し、6個毎にワイヤーで集積化し直列構造とした。単位セル36個中、2個のセルはリーク、6個のセルはシャントであった（図4.4-1参照）。単位セルの2端子測定による変換効率は、FFが最適化されていないため7.1%であった。集積後のセルの2端子測定による変換効率は最大で7.55%であった（図4.4-2参照）。Vocの低下及びJscの顕著な低下は見られなかった。集積後のセルの不良は2個分に相当した。くし電極形成プロセスでシャント成分が増大したセルは集積構造を形成することでセル性能を回復可能であることが分かった。

表 4.3-1 集積セル下地基板絶縁スクライブ検討

laser scribe condition			resistance between cells		
Power	focus	speed		MΩ	KΩ
0.4	+3	100		8/8	
0.5	+3	100	8/8		
0.6	+3	100	8/8		
0.8	+3	100	8/8		
1.0	+3	100	8/8		
1.0	+3	25	8/8		

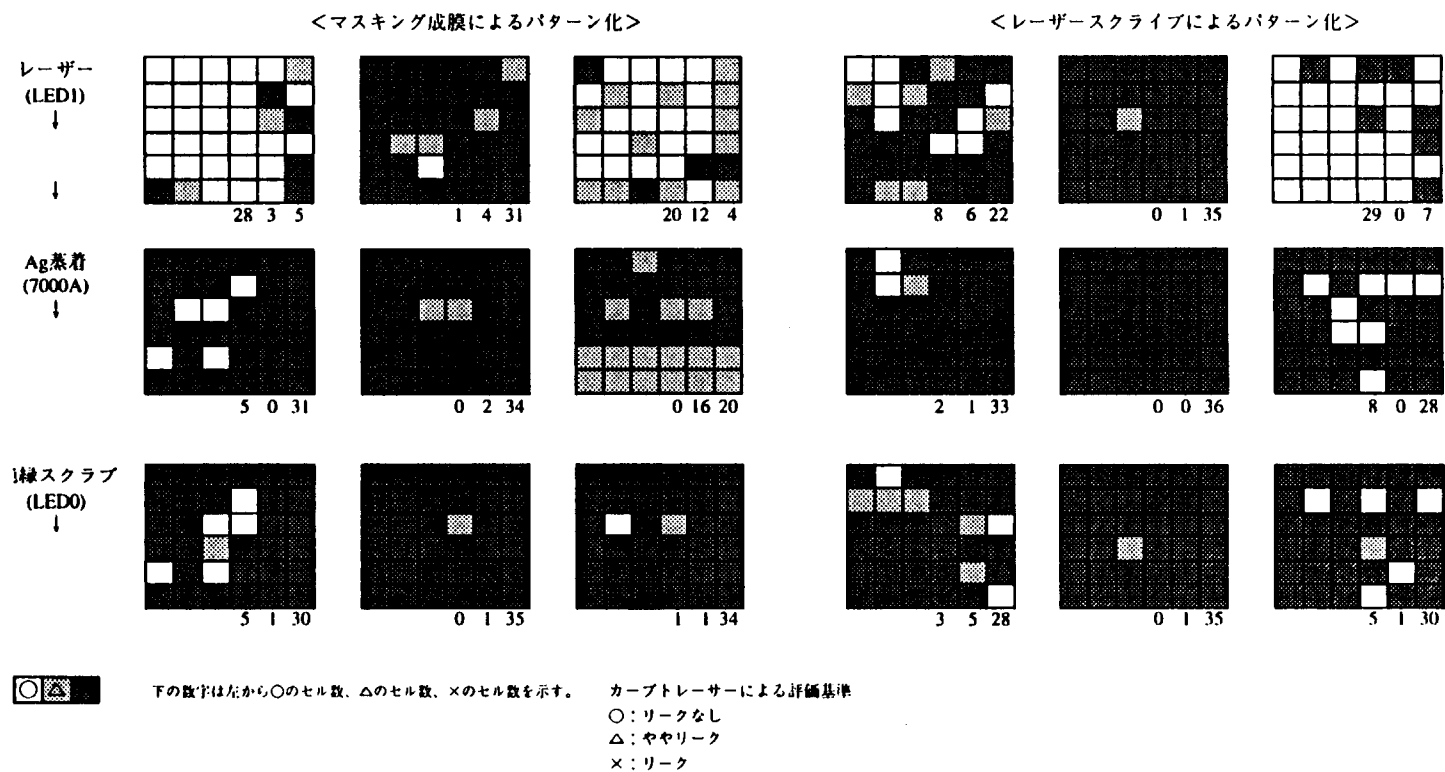


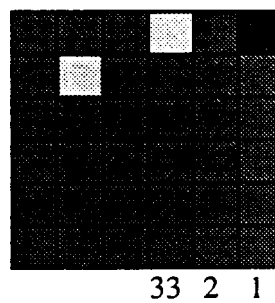
図 4.3-1 下地電極パターン化による収率への影響

ノウ・ハウ指定箇所のため空白

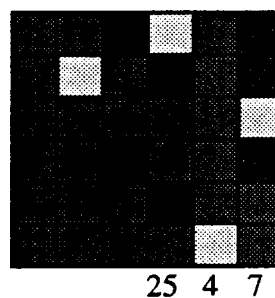


HN681

レーザー
(LED1)
↓



Ag蒸着
(7000A)
↓



絶縁スクラブ
(LED2)
↓

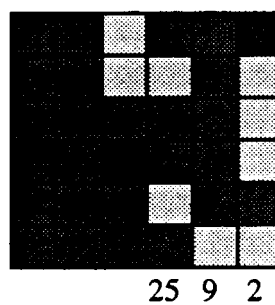


図 4.4-1 6 段集積セル作製工程における収率の変化

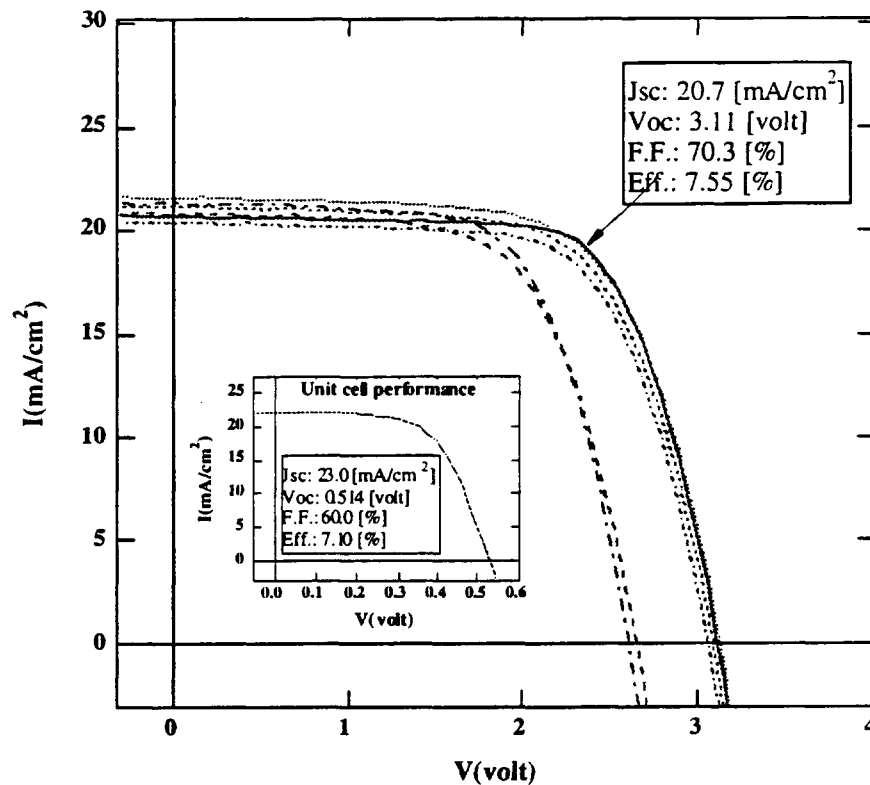


図 4.4-2 6 段集積セルの光電変換特性 (inset は単独セルの特性)

4.5 結論及び今後の課題

薄膜多結晶シリコン太陽電池の集積化工程の検討を行った。レーザースクライブプロセスと蒸着プロセス、洗浄プロセスの組み合わせにより集積構造の作製が可能であることが分かった。5 インチ基板を用いて作製した 6 段集積セルにおいて変換効率 7.55 % を達成した (単位セル効率 7.1 %)。開放端電圧及び電流の損失はわずかであり、セルデザインを最適化し F F を向上させる必要があることが分かった。また、集積セル形成プロセスにおいて、上部くし電極形成時に発生するシャントが収率を低下させているが、集積構造を形成することにより性能が回復することが分かった。今後モジュールの収率を向上させるためには、くし電極による収率低下に関して検討する必要がある。

第5章 薄膜多結晶シリコン太陽電池特性評価と膜の諸物性

要 旨

JQA（日本品質保証機構）での太陽電池の測定結果から、薄膜多結晶シリコン太陽電池の変換効率の温度係数として -5.36×10^{-3} が得られた。係数は代表的な結晶タイプの太陽電池の温度係数と5%の誤差の範囲で一致した。 V_{oc} の温度特性から見積もったバンドギャップは1.074eVと結晶シリコンのバンドギャップ1.12eVに近い値を示した。薄膜多結晶シリコン太陽電池の温度特性は結晶タイプに近いことが分かった。

実測データをベースに薄膜多結晶シリコン太陽電池に対して、SPV（Surface Photo Voltage）法による解析が適用できるかについて検証した。入射光強度とSPV信号の関係は直線で表され、SPV解析の前提条件を満たした。i層の膜厚を変更したセルに対する測定からSPV信号は光閉じ込めの大小に左右され、SPV信号から求められる拡散長も光閉じ込めの効果を包含することが分かった。加えてSPV信号にはn、p層の成膜条件の違い、裏面電極の効果も反映され、信号の最大値や拡散長に差が見られた。以上の結果から薄膜多結晶シリコン太陽電池に対するSPV解析は有効であることが分かった。

分光エリプソによりn層、及びp層の単膜を評価した結果、voidを考慮したEMAモデルを導入することで膜の組成をよく説明できた。またfittingの結果から、n層の方がより結晶化していることが分かった。

薄膜多結晶シリコン膜を基板上に堆積したときに現れる基板の反りに関して評価を行った。長方形（辺長さ比率4：3）の同縮尺の小試料片を用いて、定性的な評価が行えることがわかった。基板とシリコン薄膜の間に挿入されている金属薄膜のテクスチャー度により、反りの程度が大きく影響を受けている可能性が示唆された。また、膜堆積の温度領域によっては、熱応力が反りの主たる要因となり得る可能性を示した。

5.1 緒 言

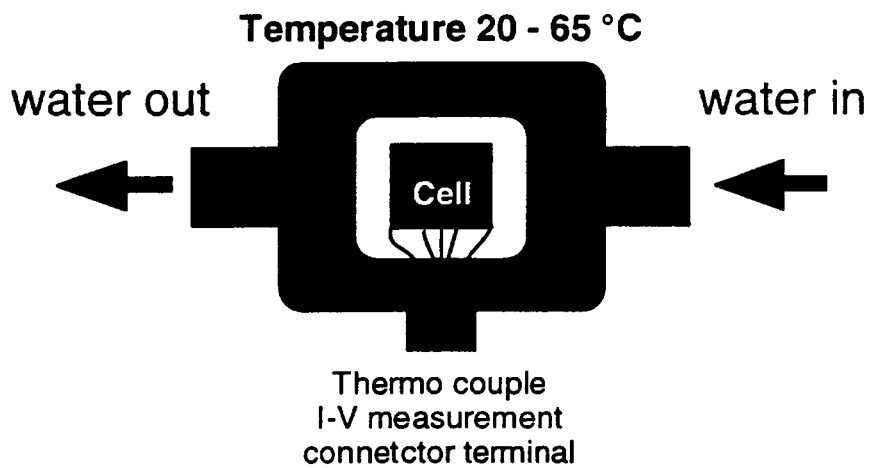
薄膜多結晶シリコン太陽電池の実用化及び高品質化において、総合的な観点から研究開発項目に応じ種々の評価技術を確立していく必要がある。今回の報告では、太陽電池の温度特性、SPV解析、分光エリプソメトリー及び基板の変形解析に関して詳細に検討した。温度特性はモジュール設計や敷設適合サイトを選定する際に重要な性能

因子となる。SPV解析は、非破壊の結晶シリコンの品質評価の手法として注目されており、特に薄膜結晶シリコンの評価手段としては今後も重要な位置を占めると考えられ、従来のデータ解析手法やシグナルデータ自体をセル性能と照らし合わせながら検証していく必要がある。また、分光エリプソメトリーは10nm以下の薄膜領域で結晶化度やテクスチャ性を検証可能であり、薄膜の接合形成における膜物性を特定する強力なツールとなると考えられる。さらに、大面積の薄膜多結晶シリコン膜を形成することで生じる基板全体の反りは、モジュール及びモジュール加工の際の重要な課題となり得るため定量的な評価手法の確立が急務である。

5.2 薄膜多結晶シリコン太陽電池の温度特性

太陽電池の年間を通じての発電量に関して、温度特性は重要な性能要因となる。比較的、温度係数が大きな結晶タイプの太陽電池は夏期の発電量が低下する傾向にある。一方、温度係数が小さなアモルファスタイプの太陽電池は、熱回復も相まって高温環境で結晶タイプに匹敵する発電量を維持する場合がある。

薄膜多結晶シリコン太陽電池の温度特性は、モジュール設計に係わる重要な性能要因となる。今回、nip型の薄膜多結晶シリコン太陽電池について温度特性をJQAにて測定した。図5.2-1は測定の際に用いた試料ステージを示している。ステージに流れる水温を変化させることによって、試料温度を変えている。試料は銅ブロックに直接張り付けられ、KKタイプの熱伝対が太陽電池に接触した状況で測定が実施される。図5.2-2は測定温度を20℃から65℃まで変化させたときのI-Vカーブを示している。I-Vカーブから求めた開放端電圧、短絡電流、形状因子、変換効率に関する温度特性は図5.2-3で示した。それぞれ、 6.88×10^{-4} 、 -4.12×10^{-3} 、 -2.10×10^{-3} 、 -5.36×10^{-3} の温度係数値であった。各係数は代表的な結晶タイプの太陽電池の温度係数と5%の誤差の範囲で一致した。図5.2-4は開放端電圧の温度依存性を示している。絶対零度での切片は発電層の材料のバンドギャップ E_g/q に対応しており、グラフから見積もられた値1.074eVは結晶シリコンのバンドギャップ1.12eVに近い値を示している。以上ことから、薄膜多結晶の温度特性は結晶タイプのものとして理解できることが分かった。



Schematic diagram of the temperature control stage to measure the thermal properties of thin film poly-Si solar cell

図 5.2-1 薄膜多結晶シリコン太陽電池の温度特性測定用ステージ

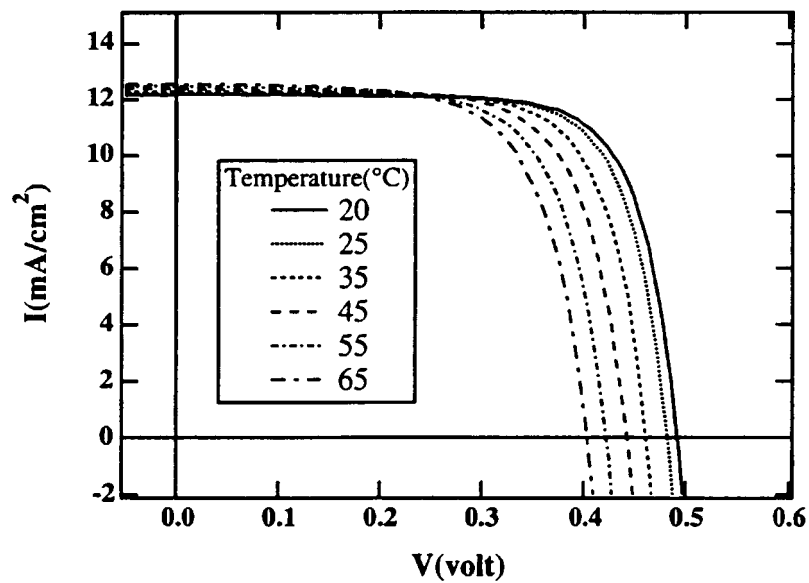


図 5.2-2 薄膜多結晶シリコン太陽電池のI-V 特性の温度依存性

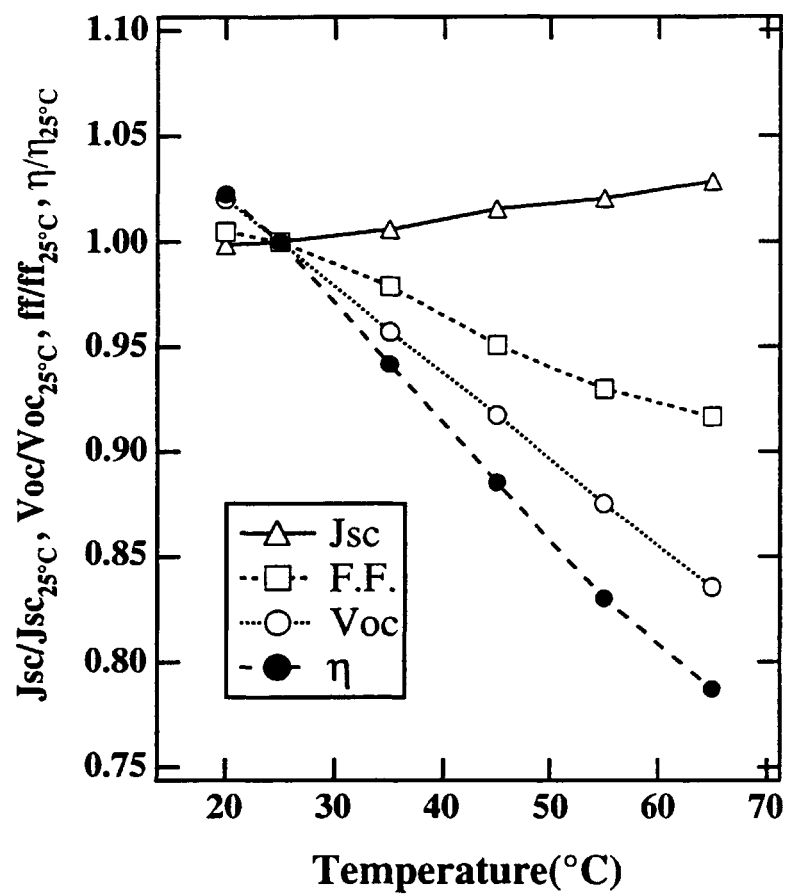


図 5.2-3 薄膜多結晶シリコン太陽電池の温度特性

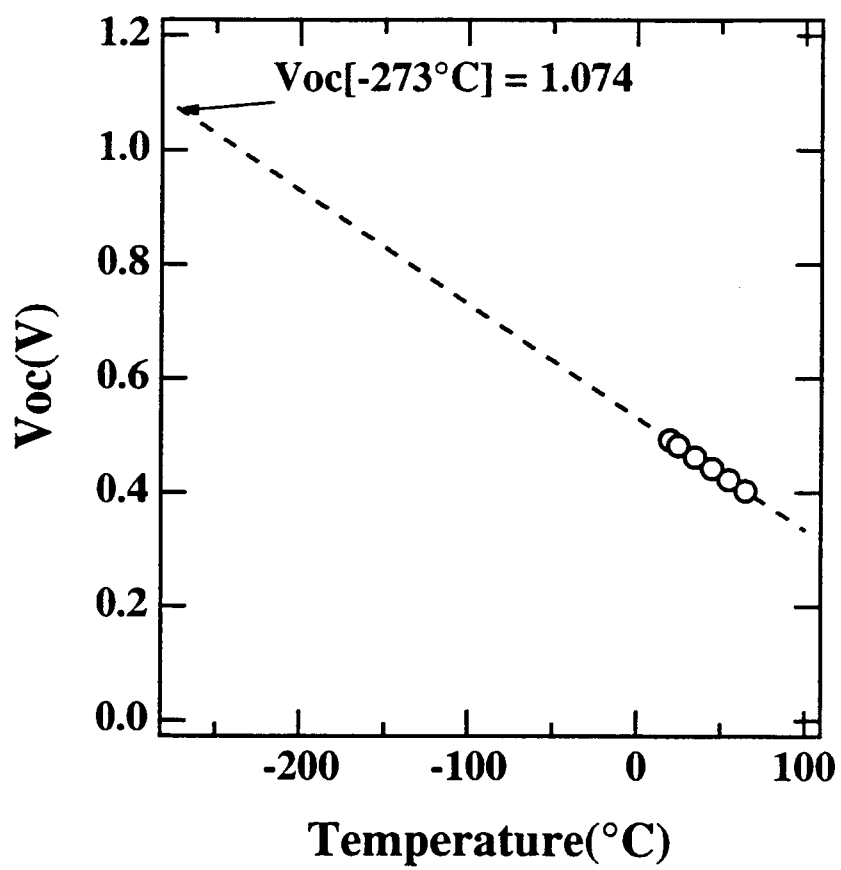


図 5.2-4 薄膜多結晶シリコン太陽電池の V_{oc} の温度依存性

5.3 SPV法による薄膜多結晶シリコン太陽電池の評価

5.3.1 緒 言

薄膜多結晶シリコン太陽電池の特性を向上させるには、入射光をセル内部に閉じ込める光閉じ込めの技術が重要となる。特にバンド端近傍の吸収係数が小さい赤外領域においては、吸収係数の逆数で表される浸透長が大きいため、一度入射した光が光キャリアを生成する前にセルの表面、もしくは裏面から外部に逃げないように、セル内部の実効的な光路長を長くするセル構造が求められる。

加えてセルの内部深いところで生成した光キャリアを結晶粒界や接合界面の欠陥準位に捕獲されることなく外部に取り出すことが必要である。特に薄膜系の太陽電池は界面の影響を大きく受けるため、セルの界面特性を正確に把握することが求められる。

昨年までの検討結果として、薄膜多結晶シリコン太陽電池の分光感度スペクトルと太陽電池1次元数値計算プログラムPC1Dから計算したスペクトルの比較により、薄膜多結晶シリコン太陽電池の分光感度スペクトルは、図5.3.1-1に示すように拡散長を7 μm 、光の表面内部反射率を70%と仮定したモデルで説明されることを示した。この結果から、薄膜多結晶シリコン太陽電池が光閉じ込め構造を有することに加え、拡散長が膜厚以上になることが分かった。

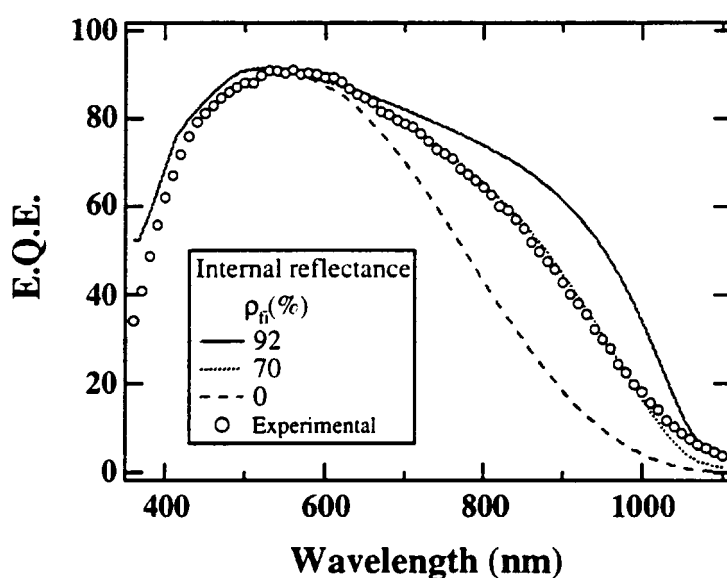


図5.3.1-1 薄膜多結晶シリコン太陽電池の分光感度特性解析

今回はセルの界面特性を表すパラメータの一つである拡散長に注目し、薄膜多結晶シリコン太陽電池に対してSPV法による拡散長評価を実施することにした。これまでPCIDを用いたシミュレーションから薄膜多結晶シリコン太陽電池に対するSPV解析は可能であるとの結論は得ていたが、実測データの解析を通じて再度SPV解析の適用可否について検証することにした。

5.3.2 SPV法の概要

SPV法とは試料表面に光を照射したときの表面電位の変化（SPV信号）を評価するもので、照射光の強度、及び波長を変えることで太陽電池の界面特性を表すパラメータである拡散長や表面再結合速度を解析により求めることができる。試料の膜厚が拡散長に比べて十分大きく、SPV信号と照射光強度の間に直線関係が成立する条件下において、式5.3.2-1で表される関係式が成立する。

$$\Phi/V = C \cdot (S + D/L_d) / L_d \cdot (L_d + 1/\alpha) \quad (\text{式5.3.2-1})$$

（但しD：拡散係数、C：定数）

従って、横軸に吸収係数（ α ）の逆数すなわち浸透長（ $1/\alpha$ ）を、縦軸に入射光強度（F）をSPV信号（V）で割った値をとり、照射光の各波長に対するプロット（SPVプロット）を直線近似したときに、横軸の切片が拡散長（ L_d ）を表し、直線の傾きが表面再結合速度（S）の関数となる。

一例として薄膜多結晶シリコン太陽電池に対してSPV法を適用した結果を図5.3.2-1～5.3.2-3に示す。図5.3.2-1はSPVプロット、図5.3.2-2、5.3.2-3は拡散長の面内分布である。各層の成膜条件の最適化を図ることで図5.3.2-2に示されるような拡散長の面内分布が少ないセルが得られるが、逆に異なる成膜条件の下では図5.3.2-3に示されるように面内分布が大きいセルとなる。

SPV法の特徴として試料に非接触の測定が可能で、試料表面に電極を形成する必要がなく測定結果が直接太陽電池のpn接合の状態を反映すること、拡散長及び表面再結合速度の分布を評価できること等が挙げられる。

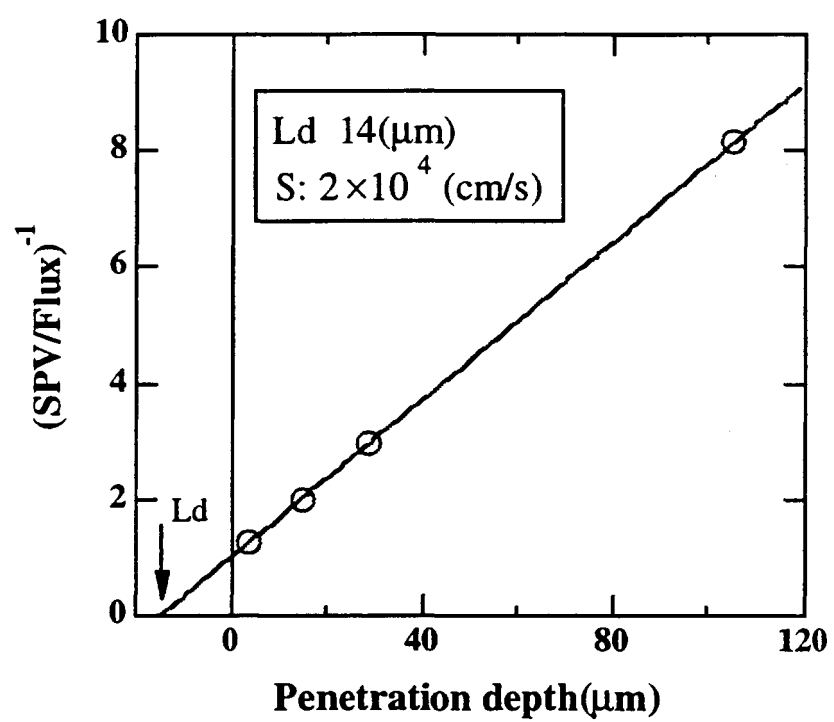


図5.3.2-1 SPVプロット

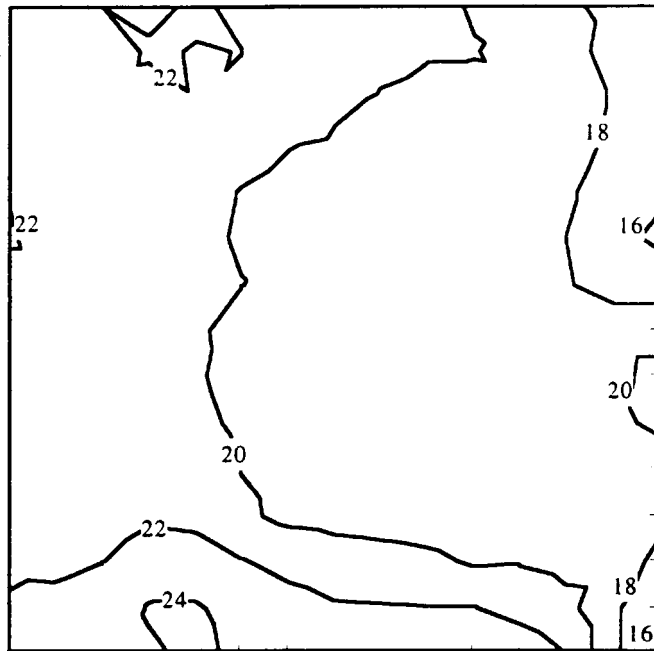


図5.3.2-2 薄膜多結晶シリコン太陽電池の拡散長分布 (1)

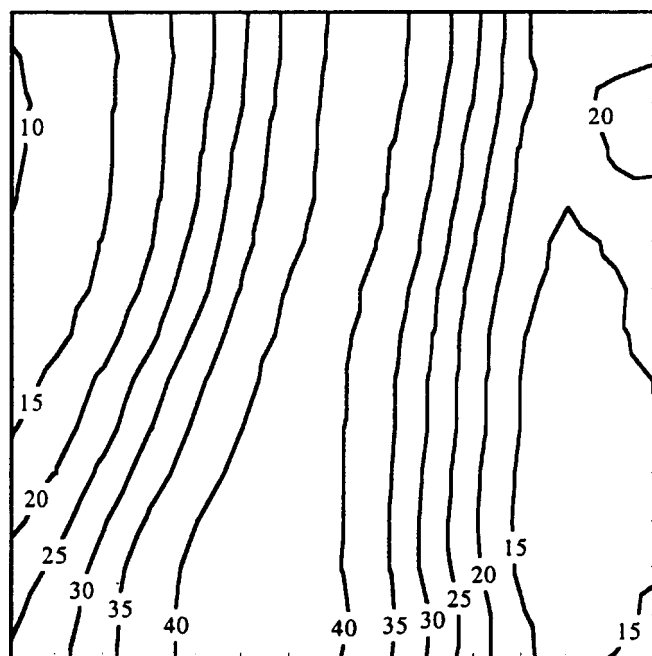


図5.3.2-3 薄膜多結晶シリコン太陽電池の拡散長分布 (2)

5.3.3 薄膜多結晶シリコン太陽電池に対するSPV解析の妥当性検証

このように一見SPV法は薄膜多結晶シリコン太陽電池の拡散長を評価する手段として有効と思われるが、前節で述べたように解析の前提条件として膜厚が拡散長に対して十分大きいことが必要のため、薄膜多結晶シリコン太陽電池のような薄膜に対して従来のSPV解析をそのまま適用できるかについて検討する必要がある。そこで最初は実測データをベースに薄膜多結晶シリコン太陽電池に対してSPV解析が適用可能かについて検証することにした。

図5.3.3-1に入射光強度を変化させたときのセルのSPV信号の変化を示す。入射光の波長としては、778nm (▲)、822nm (△)、902nm (●)、及び976nm (○) を使用した。入射光強度が同一の条件下で比較すると短波長側に向かうに従い、SPV信号が増大することがわかる。これは短波長側すなわち高エネルギー側における薄膜多結晶シリコンの吸収係数が大きいため光がセルの表面付近で吸収され、少数キャリアが欠陥準位に捕獲されるか再結合する前にセル表面に到達し表面電位の変化に寄与できるためと考えられる。逆に長波長側では吸収係数が小さいため生成される光キャリアの絶対数が少ないことに加え、セル内部の深い箇所まで光キャリアの生成が行われるため、少数キャリアがセル表面に到達する前に再結合等で消滅してしまい、表面電位の変化が小さい。つまりSPV測定から求められるSPV信号は、短波長側については比較的セル表面付近の光吸収を、長波長側についてはセル全面の光吸収に関する情報を反映したものと言える。

続いて、入射光強度とSPV信号の関係を直線近似したときの相関係数を求めた結果を表5.3.3-1に示すがSPV信号が小さい、つまり入射光強度が小さい領域において、相関係数Rは概ね1となる。従って入射光強度が小さい領域において、SPV法による解析を行うのに必要な条件であるSPV信号と入射光強度の間の直線関係は満たされていることがわかる。

ここで入射光強度を大きくするに従い、SPV信号と入射光強度の関係が直線からずれる傾向が見られるが、これはSPV信号の最大値がpn接合の拡散電位で規定されており、SPV信号が飽和するためと考えられる。

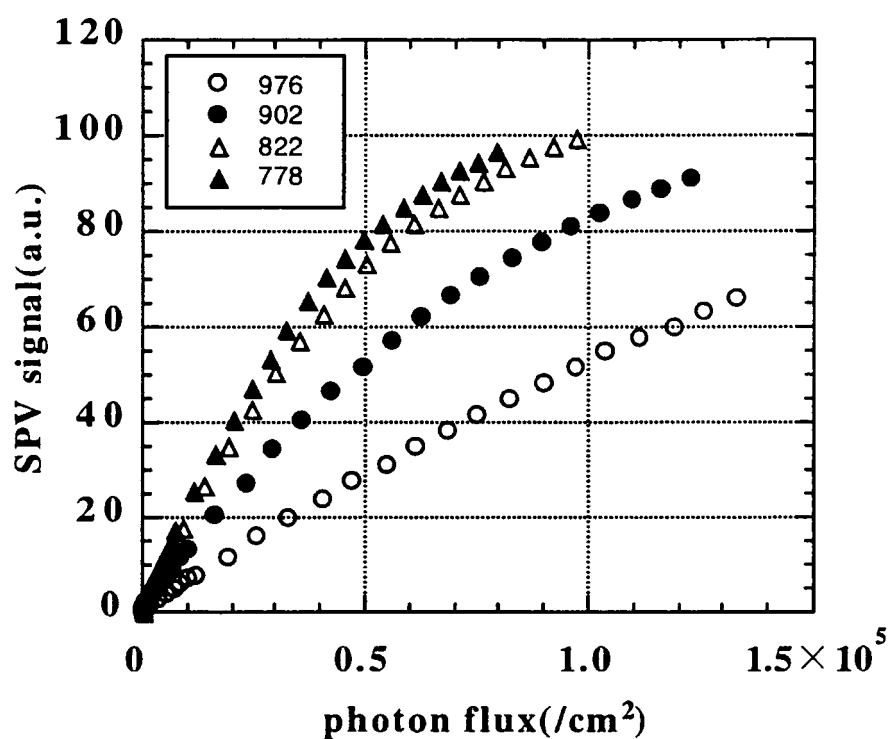


図5.3.3-1 S P V信号の入射光強度依存性

表5.3.3-1 S P V信号を直線近似したときの相関係数

波長(nm)	0～20mV	0～60mV	0～100mV
976	0.999	0.999	—
902	0.996	0.998	—
822	0.997	0.998	0.986
778	0.998	0.998	0.985

SPV信号と入射光強度の直線関係を確認した上で、n、p層の成膜条件は同一にしてi層の膜厚のみを2～3 μm の間で変化させたセルを作成し、SPV信号を評価することにした。図5.3.3-2、5.3.3-3に入射光波長が976nm、及び778nmに対する測定結果を示す。先程と同様にSPV信号と入射光強度の間に直線関係が成立することがわかる。また光強度が一定の条件下では、膜厚の増加と共にSPV信号は増大する傾向にあるが、ある膜厚を境に概ね一定値に収束する様子が分かる。SPV信号の大小はセル表面に達する少数キャリアの数に左右されるため、SPV信号が一定の値を示すことはセル表面に達する少数キャリアの数が、ひいてはセル内部で生成される光キャリアの数が一定になることを意味する。一次近似として、薄膜多結晶シリコンと結晶シリコンの吸収係数が等しいとすると、上記波長に対する浸透長は10 μm 以上とセルの膜厚以上の値が考えられる。従って測定結果は入射光が光キャリアを生成するのに必要な距離、つまり浸透長以上の光路がセル内部に形成されていることを示す結果と言える。薄膜多結晶シリコン太陽電池は、ガラス基板上の裏面電極を兼ねる裏面反射層がテクスチャ構造を有し、その上に形成されたセルの表面も自然に凹凸構造を有する（STAR構造）ため、入射光が裏面反射層とセル表面との間を多重反射することが期待されるが、図5.3.3-2、5.3.3-3はSTAR構造が光閉じ込めに寄与することを実証する結果であり、薄膜多結晶シリコン太陽電池に対してSPV解析を行う場合は、測定結果が光閉じ込めの効果を包含する点を考慮しなければならないことがわかる。

続いて図5.3.3-2、5.3.3-3に示すSPV信号の測定結果を基に、i層の膜厚のみを2～3mmの間で変化させたセルについて拡散長を求めた結果を図5.3.3-4に示す。拡散長の絶対値は15～25mmとセルの膜厚に比べて大きいこと、i層の膜厚に対して拡散長は最初増加し、その後飽和する傾向にあることがわかる。解析結果は拡散長がi層の膜厚に依存することを示しているが、この原因も主に薄膜多結晶シリコン太陽電池の光閉じ込め効果にあると考えられる。すなわちSPV信号の測定結果は光閉じ込め効果を包含するため、式5.3.2-1から求められる拡散長も、光閉じ込め効果を含んだものになる。従ってi層の膜厚が薄い領域で拡散長が小さい傾向にあるのは、光閉じ込め効果が不十分なことが主因として考えられる。

以上、薄膜多結晶シリコン太陽電池に対してSPV法による解析を行った場合に得られる拡散長とは、バルクの性質のみならず、光閉じ込め効果を包含した実効的なものであることが分かった。従って拡散長の大小について議論する場合は、セルの膜質に加え、セルの光閉じ込め効果を考慮しなければならない。

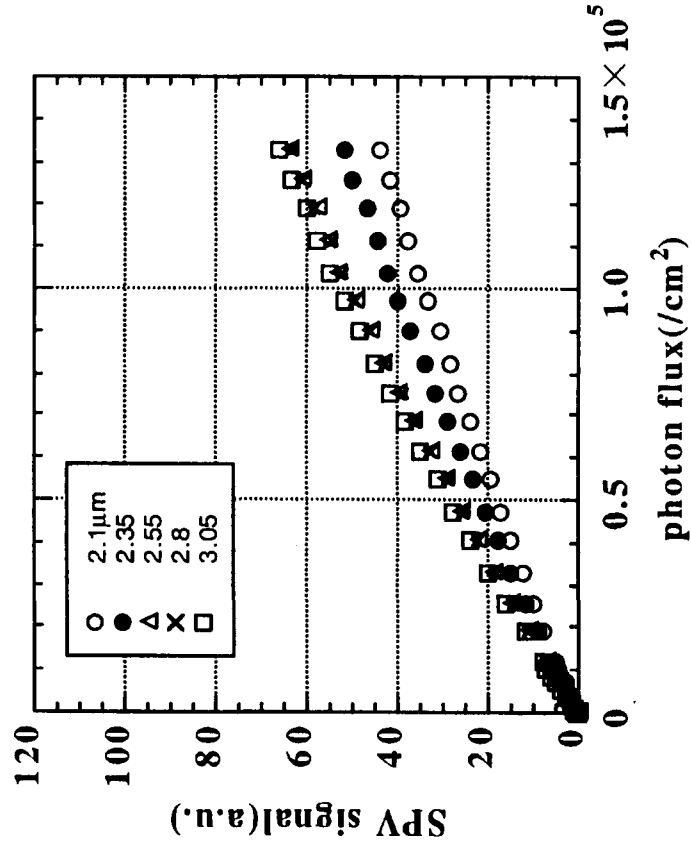


図5.3.3-2 入射光波長が788nmの時のSPV信号

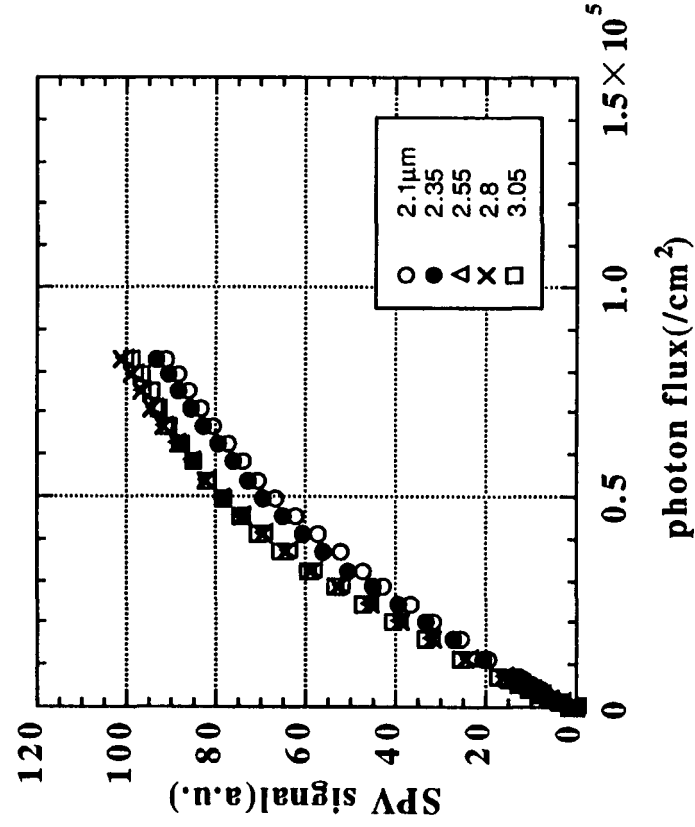


図5.3.3-3 入射光波長が976nmの時のSPV信号

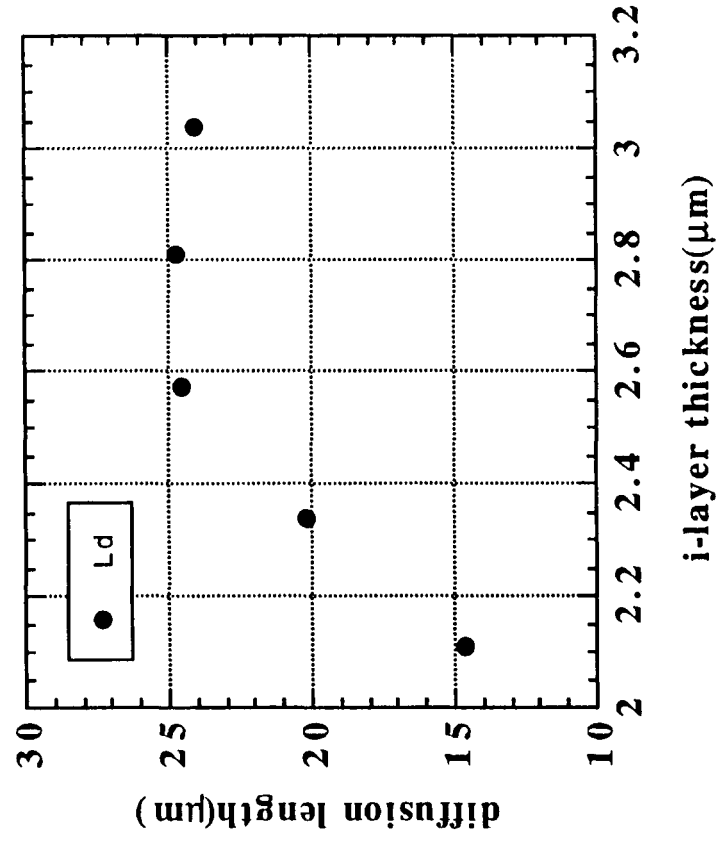


図5.3.3-4 拡散長のi層膜厚依存性

表5.3.3-2 薄膜多結晶シリコン太陽電池の拡散長

	拡散長 (mm)	バラツキ (%)	備考 (セルAとの違い)
セルA	26	16	
セルB	38	6	n、pの成膜条件変更
セルC	11	42	基板変更

続いてi層の膜厚を $2.6\mu\text{m}$ と、先程の結果から光閉じ込めの効果が十分に得られると予想される範囲に設定した上で、n層及びp層の成膜条件を変更したセルA、セルBを作製した。これらのセルに対してSPV信号を測定した結果を図5.3.3-5、5.3.3-6に示すが、i層の膜厚が等しいため光閉じ込めの効果に差がないと予想されるにも関わらず、SPV信号に大きな差が見られる。これはn (p) 層の成膜条件が違うため、2つの条件間でn (p) 層のキャリア濃度に差が生じること、接合界面の膜質が異なること、n (p) 層の厚みが異なること等が原因として考えられる。特にセルAのSPV信号が 100mV 程度で飽和するのに対し、セルBのSPV信号は 60mV 程度で飽和するが、SPV信号の最大値はpn接合の拡散電位で規定されることから、この差はpn接合の拡散電位に差があること、ひいてはn (p) 層のキャリア濃度に差があることに起因するものと考えられる。

またSPV信号の測定結果から求めた拡散長はそれぞれ $26\mu\text{m}$ (セルA)、 $38\mu\text{m}$ (セルB) で、拡散長のセル内バラツキが16% (セルA)、6% (セルB) と、セルBの方が拡散長のバラツキが小さく、n (p) 層の膜質や厚みにバラツキが少ないことが分かった。

最後に、裏面電極を兼ねる裏面反射層の作製条件を変更した基板上に、セルAと同じ成膜条件でnip構造のセルを形成 (セルC) した。SPV信号を測定した上で、拡散長を求めると $11\mu\text{m}$ で、バラツキが42%となった。セルの製膜条件が同一にも関わらず、セルA、セルCの間で拡散長は大きく異なっていることから、セルAで使用した基板の方が効果的に光閉じ込めがなされていることが伺われる。(表5.3.3-2参照)

5.3.4 まとめ

薄膜多結晶シリコン太陽電池に対するSPV解析の適用可否について、実測データをベースに検証した。その結果、SPV信号は光閉じ込めの効果を包含した形で測定されること、SPV信号から求められる拡散長も光閉じ込めの効果を含んだ実効的なものになることが分かった。従ってSPV解析から求められた拡散長の大小を議論する場合は、膜質に加えて光閉じ込めの効果を考慮する必要がある。またn、p層の製膜条件の違い、基板の違いはSPV信号、及び拡散長に差として現れた。以上の点から薄膜多結晶シリコン太陽電池に対するSPV解析は有効な手段であることが分かった。今後はセル特性との相関を評価することで、より有用な評価手段になることが期待される。

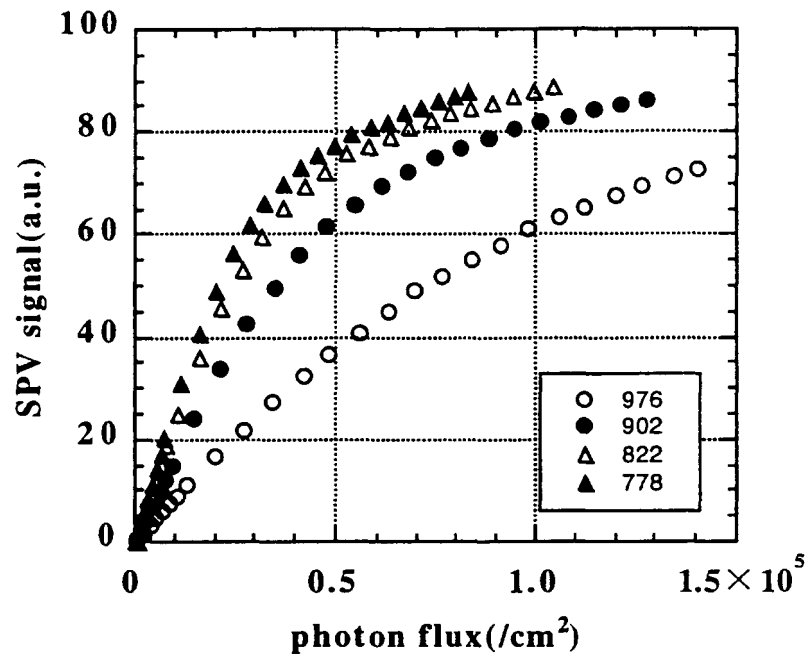


図5.3.3-5 セルAのSPV信号

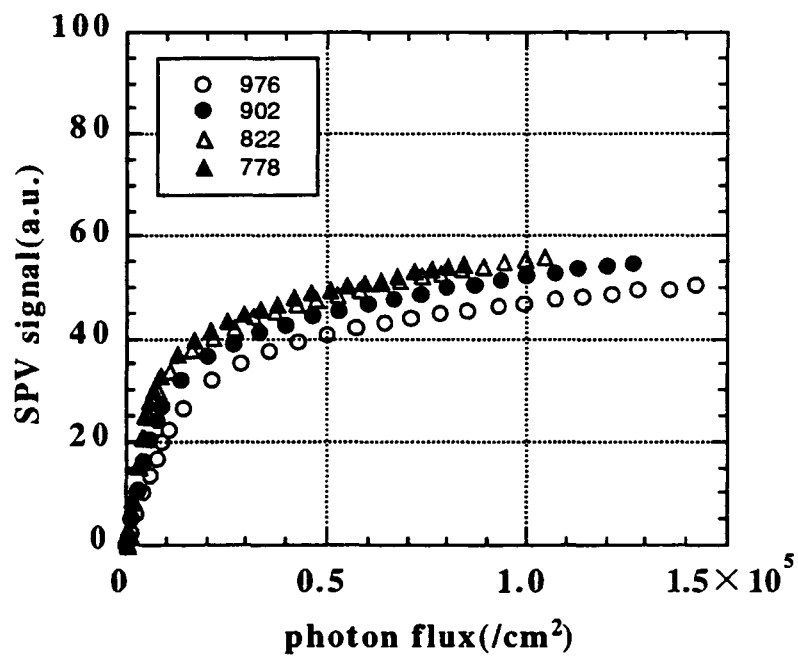


図5.3.3-6 セルBのSPV信号

ノウ・ハウ指定箇所のため空白

5.4 分光エリブソメトリによる薄膜多結晶シリコンの評価

薄膜多結晶シリコン太陽電池は薄膜であるが故に、セル特性が接合界面の状態に大きく左右される。従ってセル特性の最適化を図るには各層の組成や表面状態、光学特性に関する情報を正確に把握する必要がある。

分光エリブソメトリは薄膜の光学特性評価に適した手法であり、試料表面に斜めから直線偏光を入射した際に観測される反射光の振幅と位相を評価することで、誘電率、屈折率に代表される試料の光学定数や、膜厚に関する情報を得るものである。試料表面での光の反射特性は、入射平面光の偏向方向により異なるため、反射光は一般に楕円偏光となる。そのため反射光のp成分及びs成分について、振幅の比 ($Y:psi$) と位相差 ($D:delta$) の波長依存性を測定し、適当なモデルを仮定して測定結果をfittingすること、試料の光学特性を知ることができる。

ノウ・ハウ指定箇所のため空白

ノウ・ハウ指定箇所のため空白

今回評価した試料はガラス基板上に形成したものであり、実際の薄膜多結晶シリコン太陽電池のn、p層を再現しているとは必ずしも言い難いため、今後はガラス基板ではなく裏面電極上に膜を作製する等、より実際に即した形の評価が課題と考える。

5.5 シリコン薄膜に発生する応力

5.5.1 大面積化への諸課題

薄膜多結晶シリコンは、アモルファスシリコンと比較して光吸収係数が小さいため、現状では十分な出力電流を得るためには数 μ m程度以上の膜厚が必要である。このため膜堆積時に発生する応力により、現状のプロセスでは膜堆積後の基板に若干の反りが観測される。この反りは、大面積モジュールの実用化において以下の点で障害となる可能性が考えられる。

(a) 製造段階での不具合の発生（各種製造装置に基板が正しくセットされない、レーザースクライブ時にフォーカスが合わない場所が生じる、ラミネート工程で基板が破損する等）

(b) シリコン薄膜の剥離によるデバイスの信頼性の低下

(c) モジュール周辺部材との不整合の発生（モジュールフレームに基板がうまく収まらない等）

このため、まず、膜に発生する応力の定性的な把握を行うための実験を行い、理論式と比較した後、応力の発生要因に関する検討を行った。

5.5.2 応力評価実験

(1) 実験試料

応力評価においては、一般的にはモデルの1次元化による簡単化のために、短冊状の試料を使用する。しかし、実際のモジュールの形状は矩形であるため、短冊状の試料により得られた知見がそのまま矩形の試料に應用できる訳ではない。そこで、基板の縦・横比が同一であれば、試料面内の反りは同様の分布を示すものと仮定し、さらにモジュールの最終形状が 1×1 mまたは 40×30 cmになるものと想定し、以下の基板を使用した。

基板サイズ：125×125、62×62、32×32 mm

125×93、62×46、5、32×24 mm

基板種類：青板ガラス1、1 mm／金属電極薄膜

(2) 反りの測定

微小段差評価装置（タリスマップ）を用いて、試料面内での反りの分布を測定した。図5.5.2-1に本装置の概観を示す。本装置の横方向（x方向）スキャン最大長さは100 mmであり、また、奥行き方向（y方向）の試料の最大移動可能範囲は約65 mmである。高さ方向（z方向）の測定感度は最小で100倍（ $10 \mu\text{m} \rightarrow 1 \text{ mm}$ ）であるが、これは反りの状況に応じて変化させた。

また、予備実験により反りの状況は図5.5.2-2に示すようになっており、圧縮応力を示すことがわかつている。このため、膜面が常に下になるように試料を配置する。膜面が上になるように配置した場合、反りの分布が基板の中央点を中心とした対称形であるならば、試料はその自重を端部4点で支えることになる。ただし、実際には膜厚むらや元々の基板自体に歪みがあるため、試料の反りが点対称とはならず3点支持となる。したがって、膜の応力に起因する反りに3点支持に伴う基板の傾きが重量されて観測される可能性がある。

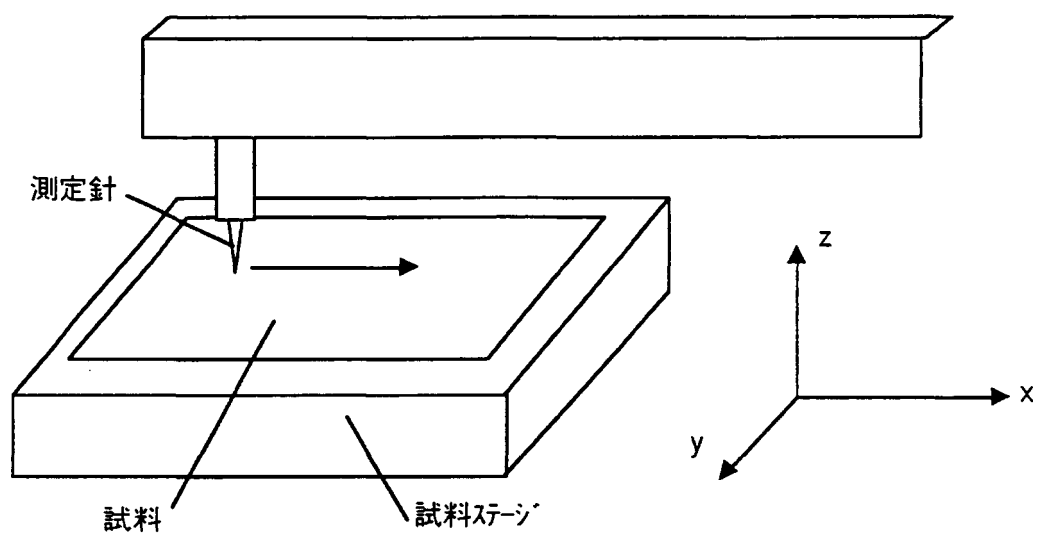


図5.5.2-1 微小段差評価装置の概観図



図5.5.2-2 シリコン薄膜成膜後の基板の反り

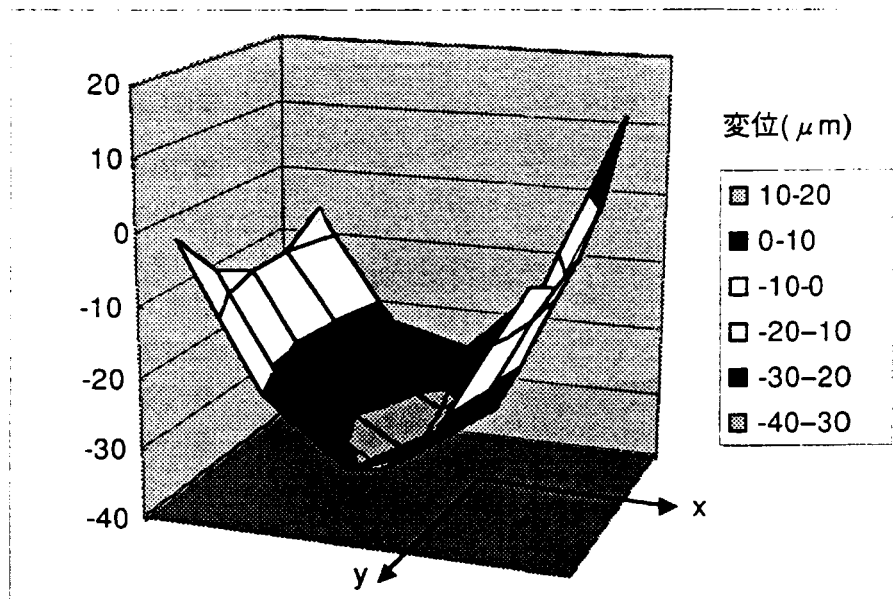
(3) 測定誤差の考慮

先に示したように基板自体に（下地金属薄膜の成膜後に）多少の歪みが生じている可能性があるため、 125×125 mm基板2枚を用いて以下の測定を行った。まず、基板を試料ステージにセットし、x方向に10 mmスキャンした時のz方向の変位が $\pm 0.2 \mu\text{m}$ 以下となるようにステージの水平度を調整する。次に、スキャン長を80 mmとし、1)試料を動かさず、2)試料を約 90° 回転させて合計4通りの変位の測定を行った。その結果、スキャン範囲内での最大変位は $5.6 \mu\text{m}$ ($x = 50$ mm)、最小変位は $0 \mu\text{m}$ ($x = 80$ mm)であった。このため、使用基板自体の反りによる測定誤差は、スキャン長100 mmに対し $10 \mu\text{m}$ 程度以下に収まるものと考えられる。

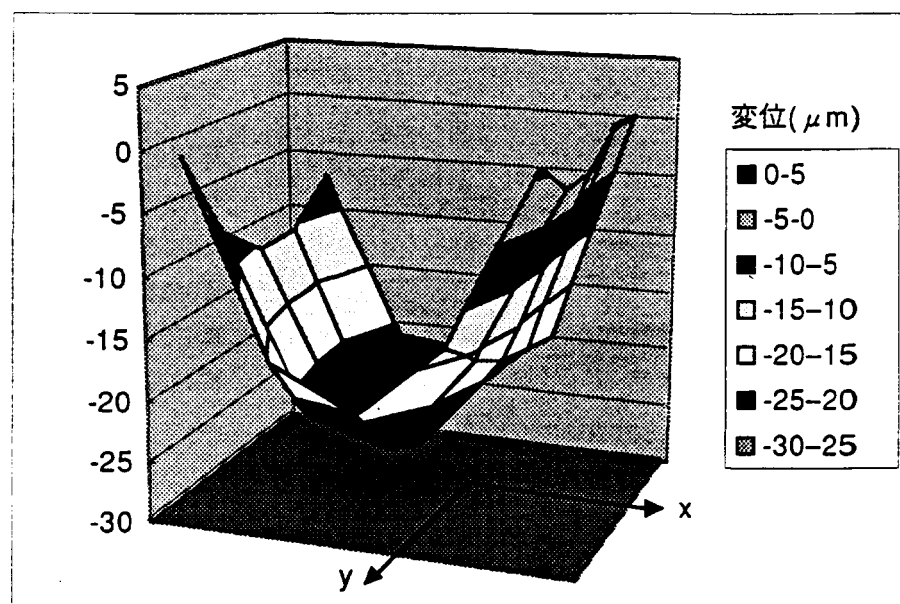
5.5.3 実験結果

(1) 基板形状依存性

まず、5.5.2 (1) に示す6種類の基板（各2枚）に同一条件（標準条件）にて成膜し、反りの基板形状依存性を調べた。図5.5.3-1に 62×46.5 mm基板の反り分布、図5.5.3-2に 62×62 mm基板の反り分布を示す。図5.5.3-1においてはx方向が基板の長辺、y方向が短辺方向に相当する。同図より、いずれの試料も長辺、短辺両方向で下向きに凸の反りをなしているが、長辺側での反りが著しく、短辺側は反りが小さいことがわかる。また、x方向の反り曲線の形状はyの位置にかかわらずおおむね同じであるように見える。この傾向は 32×24 mmの試料でも同様であった。一方、図5.5.3-2においてはいずれの試料もy方向に大きな反りをなしている模様であるが、反りの傾向がつかみにくい。これは、試料が正方形であることにより、x、y両方向の曲げ力が均衡しているためと思われる。ちなみに、 125×125 mmの試料の場合（試料ステージ寸法の都合上、三次元的な反り分布は得られないが）、図5.5.3-3(a)に示す2本の中心線上の変位を測定した結果、同図(b)、(c)のように一方の試料では一方方向に反りが見られたのに対して、他方の試料では反りが殆ど観測されなかった。このため、正方形の基板を用いて応力の定性的評価を行うのは困難であると考えられる。従って、応力評価には長方形（辺長さ比4 : 3）の試料を用い、長辺側の中心線上の変位のみを測定するものとする。

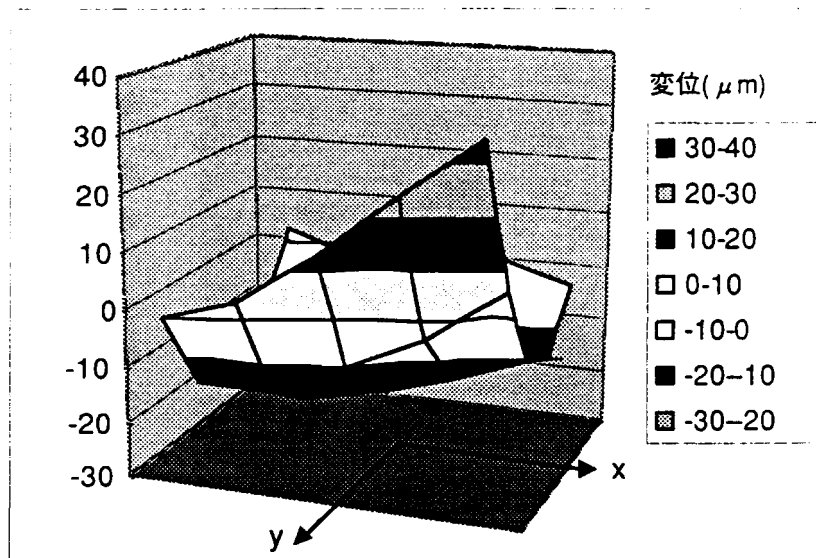


(a) 試料1の反り分布

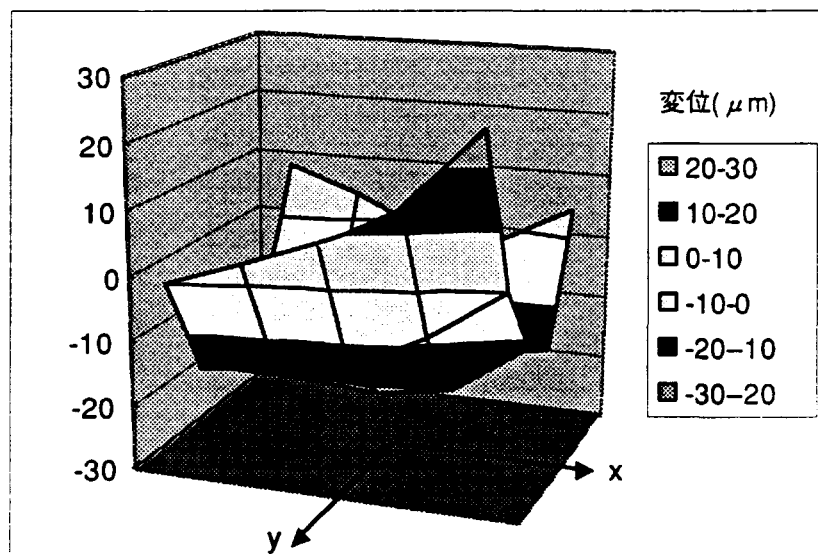


(b) 試料2の反り分布

図5.5.3-1 基板サイズ62x46.5mmの試料の反り分布
(x方向62mm、y方向46.5mm)

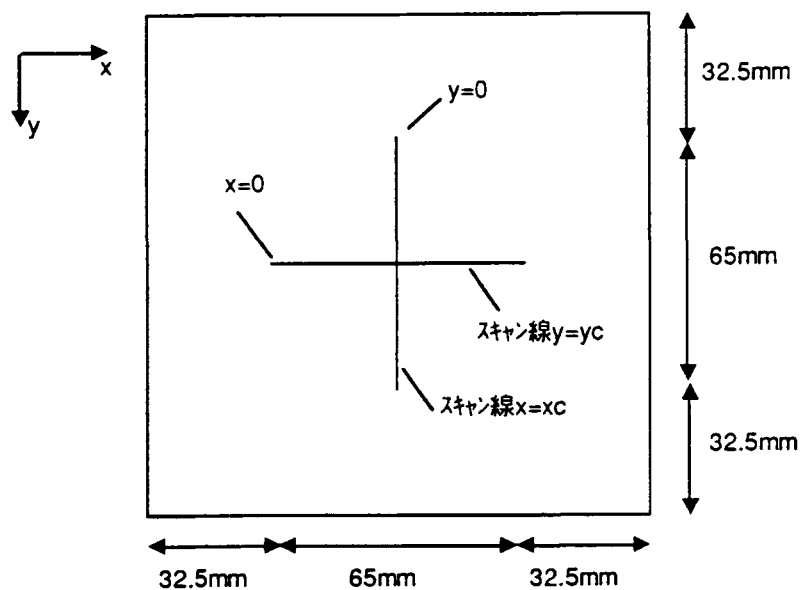


(a) 試料1の反り分布

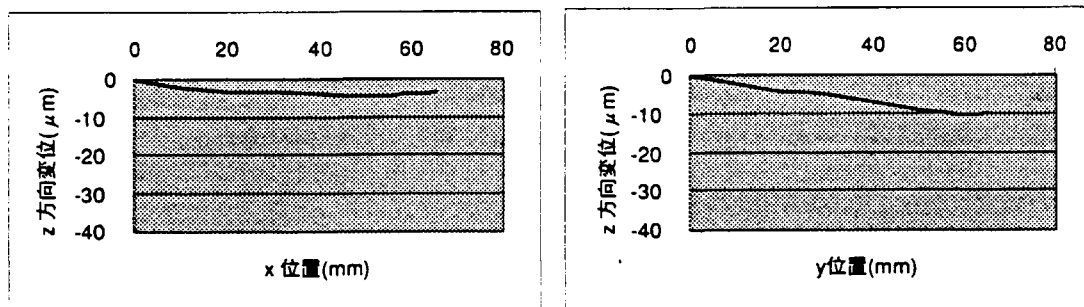


(b) 試料2の反り分布

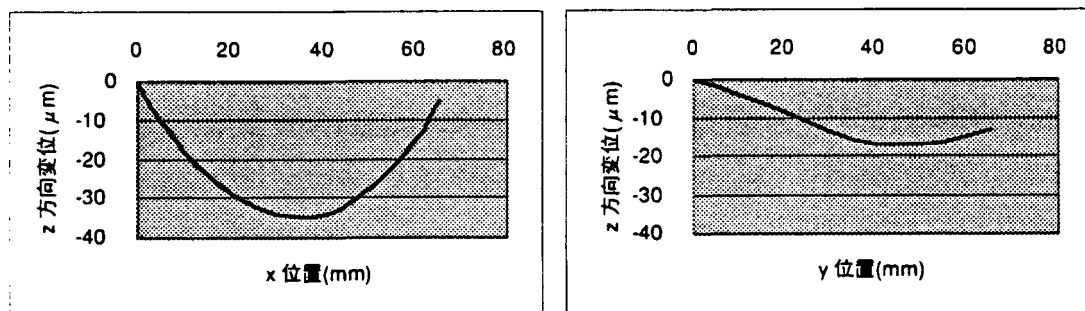
図5.5.3-2 基板サイズ62x62mmの試料の反り分布



(a) 試料面上におけるz方向変位の測定場所



(b) 試料1の $y=y_c, x=x_c$ 上のz方向変位



(c) 試料2の $y=y_c, x=x_c$ 上のz方向変位

図5.5.3-3 基板サイズ125x125mmの試料の反り分布

(2) 反りの基板サイズ依存性

図5.5.3-4に、標準条件で膜堆積された、基板サイズの異なる試料の長辺中心線上の変位を示す。同図より、変位曲線は基板の中央に関してほぼ対称形になっている模様である。2つの試料間で若干の変位のばらつきが見られるが、このばらつきは5.5.2の(3)で述べた誤差および膜堆積後の試料間の個体差の範囲で説明できると思われる。次に、図5.5.3-4のデータより試料の反りの曲率半径 R を求める。

図5.5.3-5より、曲率半径 R とスキャン長 x 、 z 方向最大変位 z_m との間に以下の関係が成立する。

$$R - z_m = (R^2 - (x/2)^2)^{1/2} \quad \dots \quad (\text{式5.5.3-1})$$

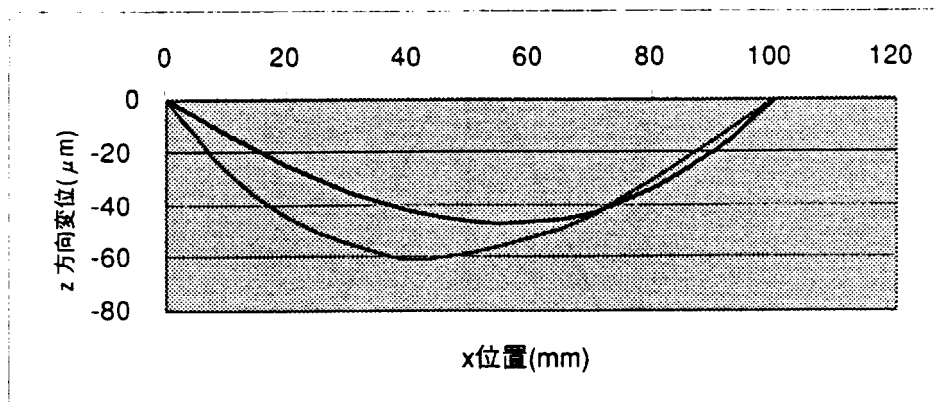
ここで、 $x \gg z_m$ の関係を用いると、

$$R = x^2 / 8 \cdot z_m \quad \dots \quad (\text{式5.5.3-2})$$

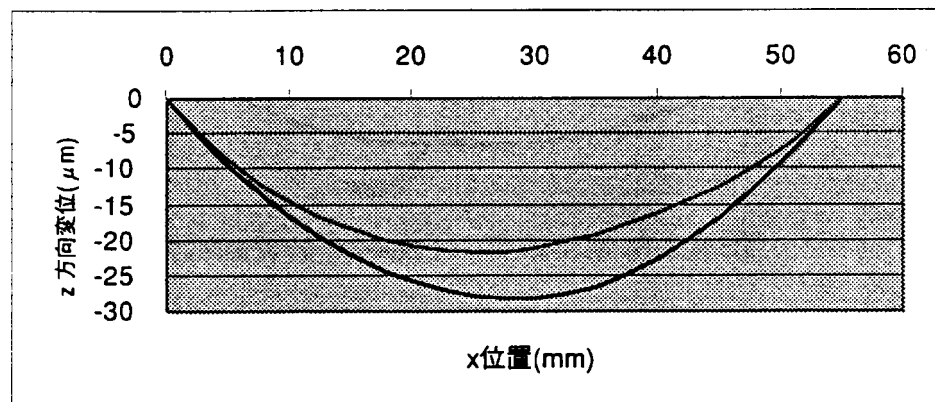
z_m を2試料の最大変位の平均値として式5.5.2より曲率半径 R を求め、 R と試料の長辺長さ L との間に得られる関係を、図5.5.3-6に示す。図上には、 $40 \times 30 \text{ cm}$ 基板上に成膜（堆積条件は標準条件と若干異なる。膜厚はほぼ同一）した場合の反りから求めた R の値も記した。この時の反りは別の方法により求めている。同図より、曲率半径は基板サイズにかかわらずおおよそ一定であることがわかる。このため、長辺と短辺の長さの比率が同じであれば、小型の試料から得られる知見が大型の試料にそのまま適用可能であることが期待できる。

(3) 反りのシリコン膜厚依存性

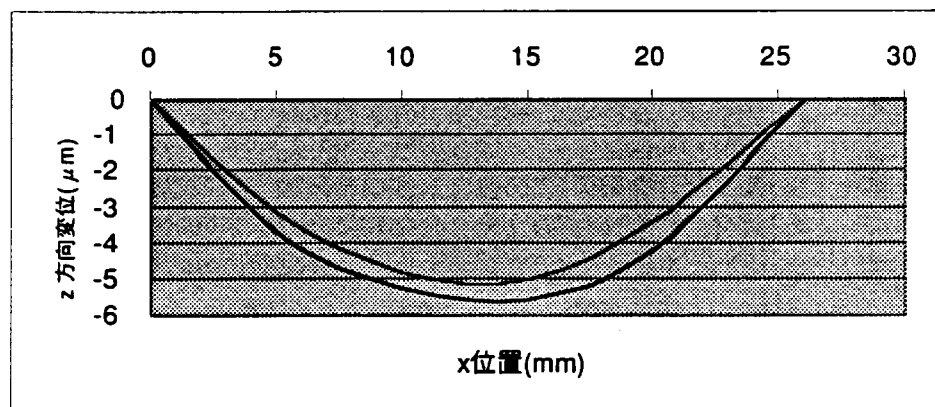
堆積するシリコン膜厚を標準（ $2.8 \mu\text{m}$ ）、その $1/2$ 、 $1/4$ と変化させた場合の、 $125 \times 93 \text{ mm}$ 基板における長辺中心線上の変位を測定した。図5.5.3-7に最大変位 z_m と膜厚 d との関係を示す。同図より、 z_m は d の増加に対して単調増加している模様である。また、 $d \leq 1.4 \mu\text{m}$ の領域では z_m がほぼ一定で、その後 d の増加に伴い z_m が増加するようにも見える。現実の基板においては、下地の金属電極が微小なテクスチャー形状となっているため、膜厚がある程度薄い場合には応力が緩和されている可能性もあり、これについては今後の詳細な実験により確認する予定である。



(a) 125x93mm試料の長辺中心線上の反り



(b) 62x46.5mm試料の長辺中心線上の反り



(c) 32x24mm試料の長辺中心線上の反り

図5.5.3-4 基板サイズの異なる試料(125x193,62x46.5,32x24mm)の反り分布

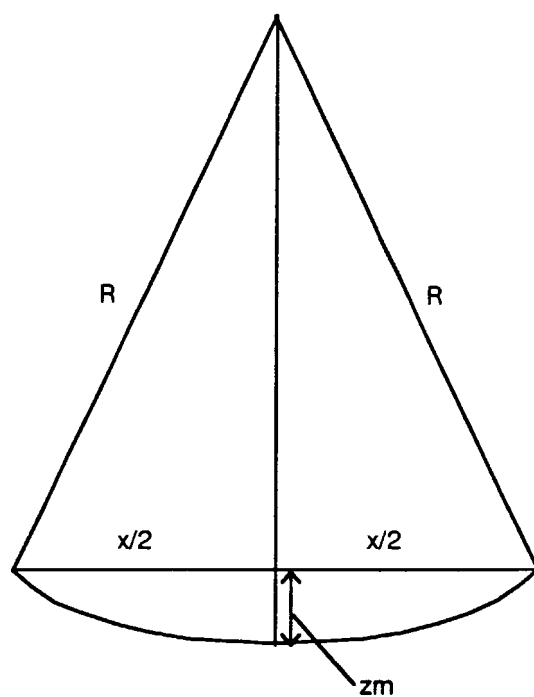


図5.5.3-5 試料の反りと曲率半径の説明図

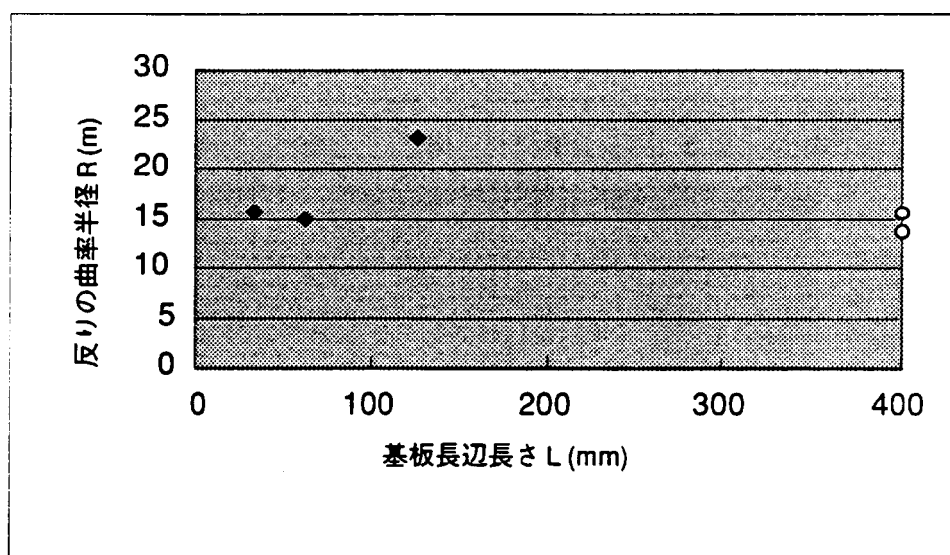


図5.5.3-6 基板長辺長さ と曲率半径との関係

(4) 反りの基板厚み依存性

堆積するシリコン膜厚を $1.4 \mu\text{m}$ とし、基板厚みを 0.7 、 1.1 、 1.7 mm と変えた場合の、 $125 \times 93 \text{ mm}$ 基板における長辺中心線上の変位を測定した。図 5.5.3-8 に最大変位 z_m と基板厚 D との関係を示す。同図より、 z_m は D に依存せず一定であるように見える。ただし、先に述べたように、 $d \leq 1.4 \mu\text{m}$ の領域では下地金属の影響により応力が緩和されていて、基板厚みの影響が現れにくい状況となっている可能性がある。また、異なる基板上の金属薄膜のテクスチャー度は必ずしも一定ではなく、 $D = 1.7 \text{ mm}$ の基板においてテクスチャー度が特に小さくなっていた可能性もある。いずれにせよ、これに関しても今後の詳細な実験により確認する予定である。

5.5.4 論理的考察

図 5.5.4-1 に、薄膜と基板が一体となって一つの弾性体を作った場合のモデル図を示す。薄膜の引張応力 σ_{in} により弾性体が一様な曲面に変形し、中立面（応力とひずみが 0 の面）の曲率半径が R になったとする。このとき、中立面より y 上方に離れた点の基板のひずみ量 $\epsilon(y)$ は、次式で表される。

$$\epsilon(y) = (R+y)/R - 1 = y/R \quad \dots \quad (\text{式5.5.4-1})$$

フックの法則より、上記の点における引張応力 $\sigma_s(y)$ は、基板のヤング率、ポアソン比をそれぞれ E_s 、 ν_s とすると、

$$\sigma_s(y) = \epsilon(y) \cdot E_s / (1 - \nu_s) \quad \dots \quad (\text{式5.5.4-2})$$

となる。

次に、中立面が基板の中央にあると仮定し、薄膜内の応力、ヤング率、ポアソン比は下付き f の添字をつけて表し、中立面上の点における曲げモーメントのつりあいを式で表すと、

$$\int_{-D/2}^{D/2} \sigma_s(y) y \, dy = - \int_{-D/2}^0 \sigma_s(y) y \, dy - \int_{-D/2-d}^{-D/2} \sigma_f(y) y \, dy + \sigma_{in} \cdot d \cdot D/2 \quad \dots \quad (\text{式5.5.4-3})$$

となる。(式 5.5.4-3) を $d/D \ll 1$ の条件のもとに解くと、

$$\sigma_{in} = E_s \cdot D^2 / 6d(1 - \nu_s) R \quad \dots \quad (\text{式5.5.4-4})$$

となる。さらに、(式 5.5.4-4) に (式 5.5.3-2) を代入すると、

$$\sigma_{in} = 4z_m \cdot E_s \cdot D^2 / 3d(1 - \nu_s)x^2 \quad \dots \quad (\text{式5.5.4-5})$$

が得られる。

従って理論的には、薄膜の応力が同じであれば、 z 方向最大変位 z_m は膜厚 d に比例

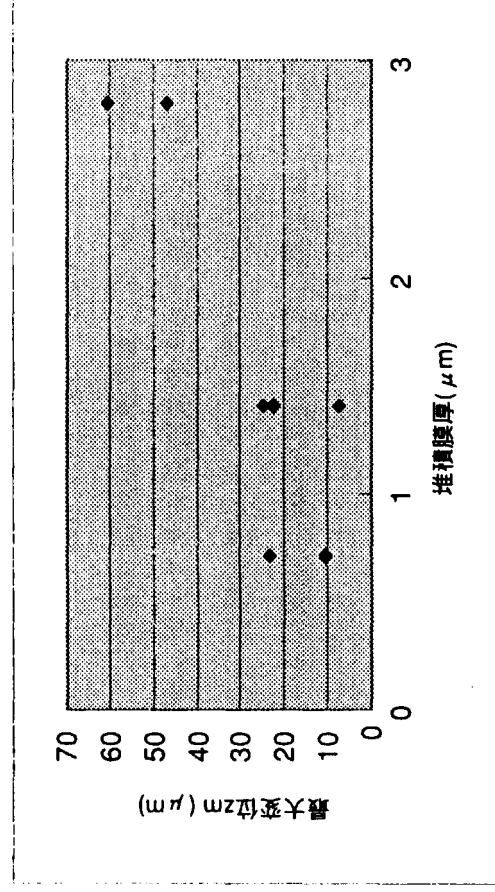


図5.5.3-7 堆積膜厚と反りの最大変位との関係

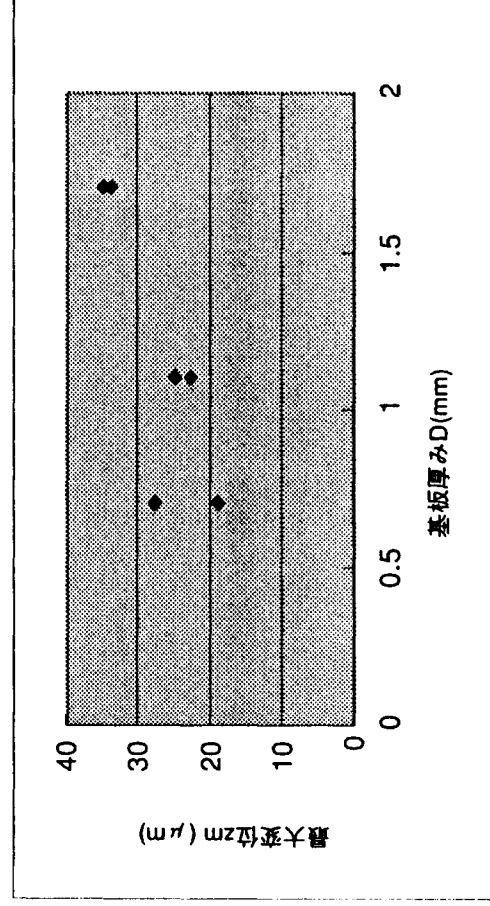


図5.5.3-8 基板厚みと反りの最大変位との関係

し、基板厚 D の2乗に反比例することとなる。今回の一連の実験で得られた結果は5.5.3 (3)、(4)で示したように、必ずしも上記の理論式と合致する訳ではないが、これは下地金属のテクスチャーの影響を受けているためと推測している。

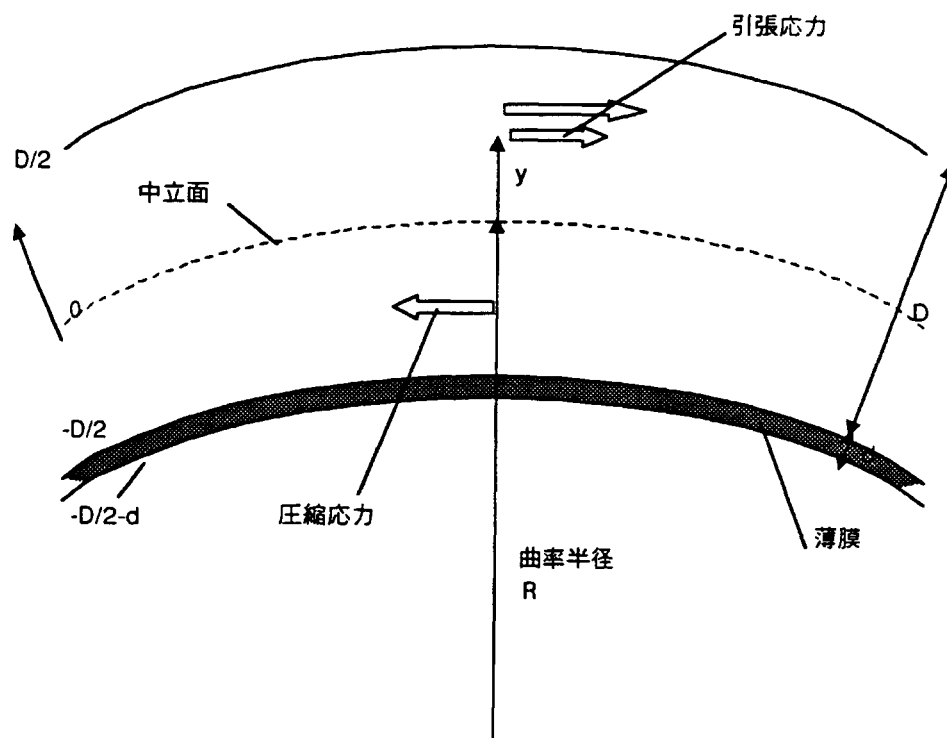


図5.5.4-1 薄膜の応力により基板の反りが生ずるモデルの説明図

5.5.5 応力発生要因

薄膜の応力は、薄膜自身の内部応力と、薄膜と基板の熱膨張係数の差に起因する熱応力とに分離できる。このうち内部応力に関しては、今回膜堆積条件を変化させた実験を系統的に行っていないため割愛し、今回の実験において熱応力が基板の反りにどの程度寄与しているかを検討する。薄膜と基板の熱膨張係数をそれぞれ α_f 、 α_s 、温度差を ΔT 、熱応力による曲率半径を R_T とすると、 $d \ll D$ の条件下で以下の式が成立する¹⁾。

$$R_T = Es(1-\nu_f)D^2 / 6 \cdot Ef(1-\nu_s)d / (\alpha_f - \alpha_s)\Delta T \quad \dots \quad (\text{式5.5.5-1})$$

ここで、基板とシリコン薄膜の間の金属薄膜の影響を無視し、シリコン薄膜の物性値として単結晶シリコンのものを扱い、さらに仮に $\Delta T = 300 \text{ K}$ とすると、 $\alpha_f = 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $\alpha_s = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $d = 2.8 \mu\text{m}$ 、 $D = 1.1 \text{ mm}$ 、 $Ef = 150 \text{ GPa}$ 、 $Es = 70 \text{ GPa}$ 、 $\nu_f = 0.2$ 、 $\nu_s = 0.24$ を (式5.5.5-1) に代入して、 $R_T = 2.1 \text{ m}$ が得られる。この値は図5.5-8より読み取られる値とほぼ同じであり、温度領域によっては熱応力が反りの主たる要因となる可能性がある。熱応力の寄与については、現状これを正確に評価する測定系がないため、今後評価方法を検討し、再評価を行う予定である。

5.5.6 まとめ

基板上にシリコン薄膜を堆積した際に見られる基板の反りに関して、定性的な評価を行った。その結果、短冊状の試料を用いなくても、長方形（辺長さ比率 4 : 3）の試料により、定性的な反りの評価が行えることがわかった。また、小面積の試料から得られた知見が、大面積の試料に適用可能である可能性が大きいことがわかった。さらに、基板とシリコン薄膜の間に挿入されている金属薄膜のテクスチャー度により、反りの程度が大きく影響を受けている可能性が示唆された。また、膜堆積の温度領域によっては、熱応力が反りの主たる要因となり得る可能性を示した。今後はより詳細な検討により、応力発生要因およびその低減方法を見出し、薄膜多結晶シリコン太陽電池の大面積化において有効な知見を得る予定である。

参考文献

- 1) 薄膜ハンドブック

5.6 結論及び今後の課題

薄膜多結晶シリコン太陽電池の温度特性はほぼ結晶タイプのシリコン太陽電池のものに匹敵することが分かった。今後、薄膜多結晶シリコン膜の品質或いは接合構造による温度特性の改善を検討する必要がある。

SPVシグナル及び従来の解析手法が、多結晶シリコンの表面性や品質及び関連する製膜条件と因果関係を有することが明らかとなった。今後、太陽電池性能を向上するためには、拡散長の向上や表面再結合速度の低減は重要な課題であり、SPV評価手法は定量的な手法としてさらに深耕していく必要があることが分かった。

分光エリプソ解析により、薄膜多結晶シリコン太陽電池のp層及びn層を記述するモデルを確立することが出来た。今後、i層の定量評価へ発展させるためにも、基板を含めて各層のモデル化を進める必要がある。

反り評価のためのモデル系と評価手法が確立した。同手法により、反りに関して最適な製膜条件を絞り込むことが出来ると考えられる。今後さらに、基板毎の変形量を定量的に把握するための手法を確立していく必要がある。

第6章 中面積プラズマCVD装置による薄膜多結晶シリコン太陽電池

要 旨

低コストでかつ高い変換効率を有する薄膜多結晶シリコン太陽電池を実現するために、大面積で製造可能なことを重要なポイントと考え、その実現に取り組んでいる。本年度、中面積での薄膜多結晶シリコン太陽電池の作製が可能な中面積プラズマCVD装置を導入し、これを用いて中面積での多結晶シリコン薄膜の製膜実験を行った。その結果、中面積においても、小面積セルと遜色のない良好なセル特性を有する薄膜多結晶シリコン太陽電池を作製でき、また、中面積での多結晶シリコン薄膜の均一成膜を実現することができた。

6.1 緒 言

低コストでかつ高い変換効率を有する薄膜多結晶シリコン太陽電池を実現するために、

- (1) 安価な基板を用いること
- (2) 大面積で製造可能なこと
- (3) 薄膜多結晶シリコンの膜厚を極力薄くすること

の3点が重要なポイントと考え、これらのコンセプトを満足する技術課題として「ガラス基板上への薄膜多結晶シリコン太陽電池の低温製膜の技術開発」に取り組んでいる。

ガラス基板上への薄膜多結晶シリコン太陽電池の実現には、従来の1000℃以上のプロセスを用いるシリコンプロセスとは異なる新規な低温形成の技術開発が必須となる。すでに平成5年度より、低温でも高品質な薄膜多結晶シリコンを形成するため、エキシマレーザーアニール法による室温での低抵抗結晶化制御層の形成、さらにその結晶層上でのプラズマCVD法をモディファイした化学アニール法による活性層シリコン形成の技術開発の研究を行ってきた。もちろん本方法はa-Si:H太陽電池の製造プロセスを基本とした大面積の太陽電池が作製可能な方法である。さらに上記コンセプト(3)を実現するためには、光閉じ込め技術の確立が必須条件となる。平成8年度はこの光閉じ込め効果を最大限得ることのできる新規デバイス構造の開発に着手し、膜厚が5ミクロン以下の薄膜多結晶シリコン太陽電池の高効率化を目標とし、その結果、STAR構造による光閉じ込め効果により膜厚3.5ミクロンにおいて変換効率9.8%

(1cm角、JQA測定)を達成した。さらに平成9年度はさらに効果的な光閉じ込め効果を得るために、STAR構造をリファインするとともに裏面電極の微細な凹凸構造を組み合わせることにより、さらなる薄膜化と高効率を達成することを目標とし、真性効率で10.7%を達成することができた。

本年度はさらに(2)に挙げられている大面積で製造可能であることを確認することの一つの目標とした。すなわち、大面積の製膜が可能な装置を導入し、この装置を用いて大面積での製膜を行い、均一性やセル特性等に関して課題を抽出し、解決していくことを目標とした。

6.2 装置概要

薄膜多結晶シリコン太陽電池が大面積で製造可能であることを確認するために、本年度に300mm×400mmサイズの基板上に多結晶シリコン薄膜の製膜が可能な中面積プラズマCVD装置を導入した。この装置を導入することにより、大面積への足がかりとなる製造技術の検討を行い、課題を抽出し、解決していくことができるようになった。

6.3 多結晶シリコン薄膜の膜厚分布に関する検討

本年度導入した中面積プラズマCVD装置と、従来から使用している小面積プラズマCVD装置との最大の違いは製膜可能な基板面積が異なるという点にある。したがって、本装置を用い、多結晶シリコン薄膜太陽電池の大面積化への足がかりとなる検討を行うことが本年度の大きな目標の一つである。その大面積化に関する課題の一つに、大面積で均一な薄膜多結晶シリコン膜が得られるか、というものがある。したがって、本年度導入した中面積プラズマCVD装置を用い、中面積サイズの基板面積内において、均一な多結晶シリコン薄膜を得ることが非常に重要であり、目標の一つとした。

この中面積プラズマCVD装置の基板面積内での均一製膜能力を評価するために、まず最初にノンドープのアモルファスシリコンの製膜実験を行い、その膜厚分布を評価した。その結果を図6.3-1に示す。300mm×400mmサイズのガラス基板上にアモルファスシリコン薄膜を2300Å程度の厚みに製膜し、その基板内において等間隔で25点を採取し、その膜厚分布を調べた。この結果を相対値で比較すると、基板面内の膜厚分布は±2.5%以内であり、非常に均一に製膜されていることがわかった。これにより、本

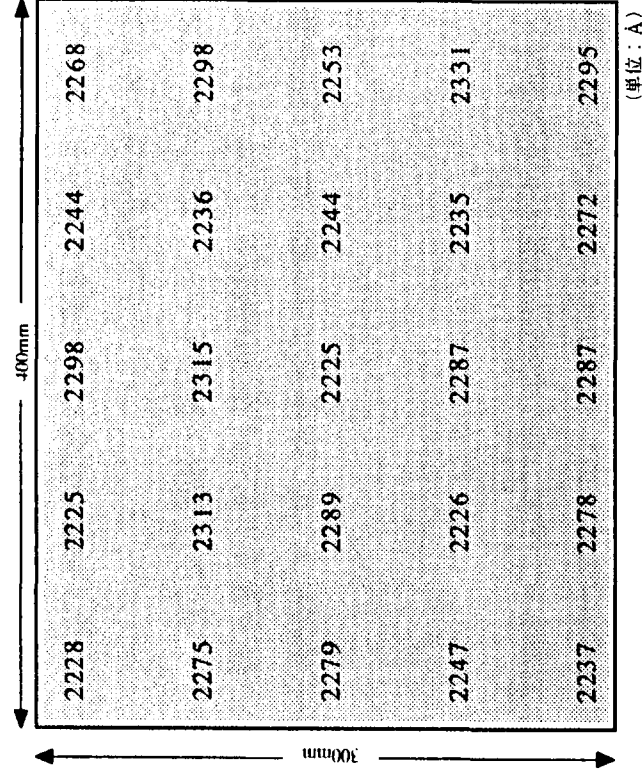


図6.3-1 (a) アモルファスシリコン薄膜の膜厚分布 (Å)

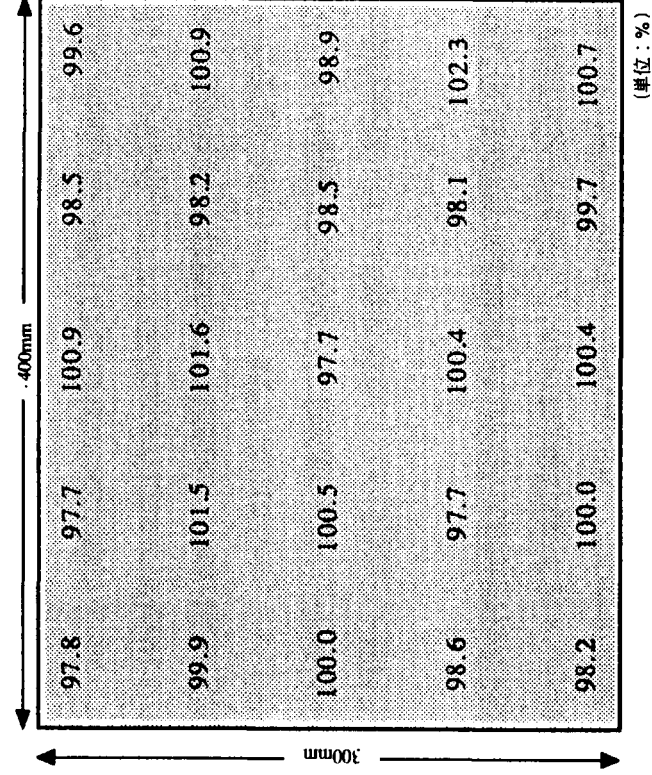


図6.3-1 (b) アモルファスシリコン薄膜の膜厚分布 (絶対値)

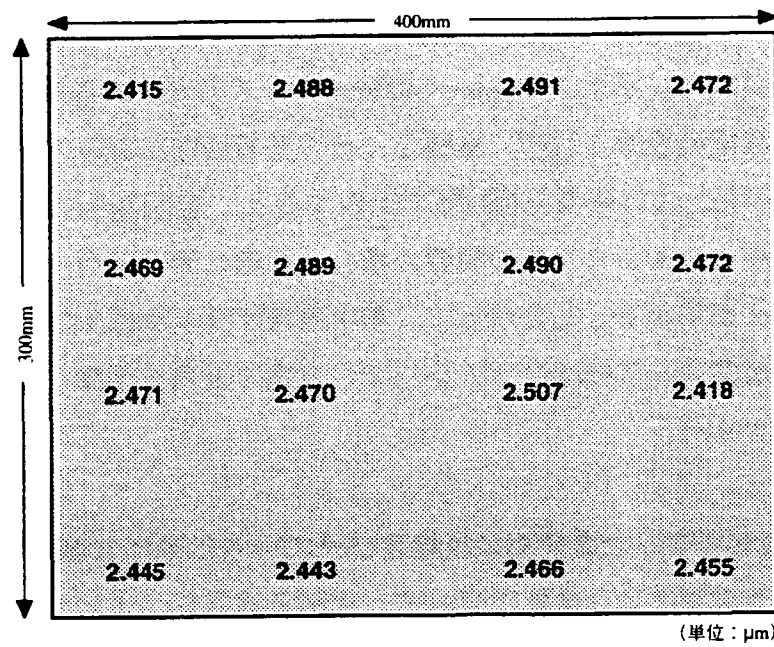


図6.3-2 (a) 多結晶シリコン薄膜の膜厚分布 (μm)

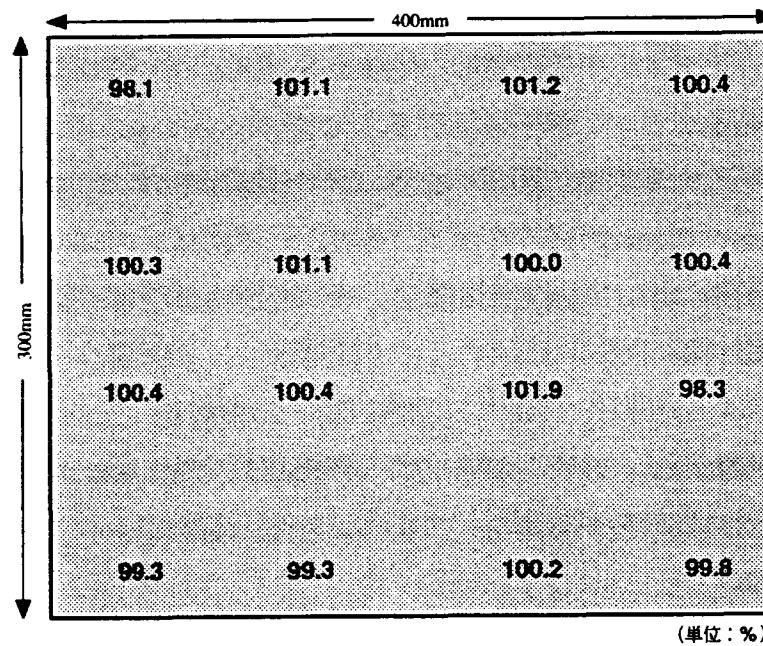


図6.3-2 (b) 多結晶シリコン薄膜の膜厚分布 (絶対値)

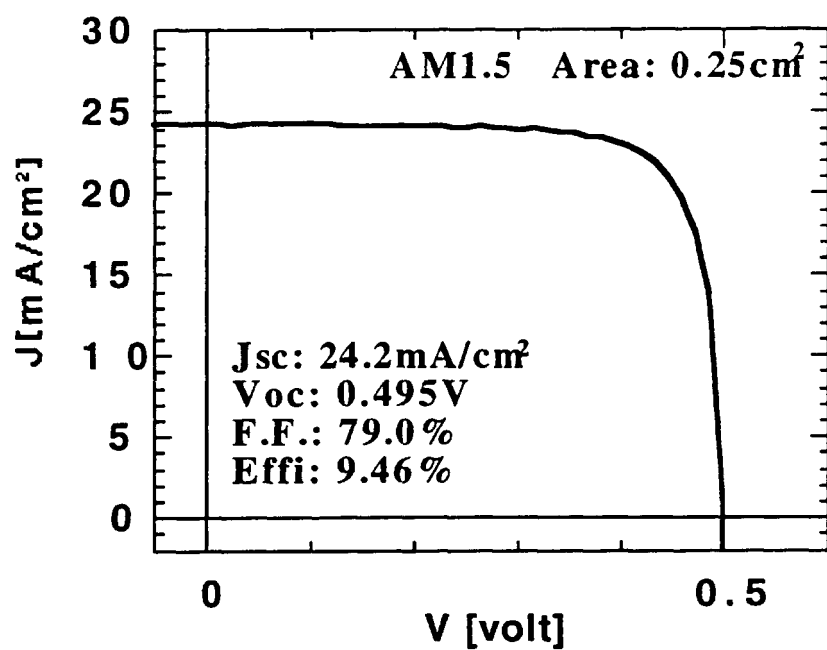


図6.4-1 中面積CVD装置により作成された太陽電池の特性

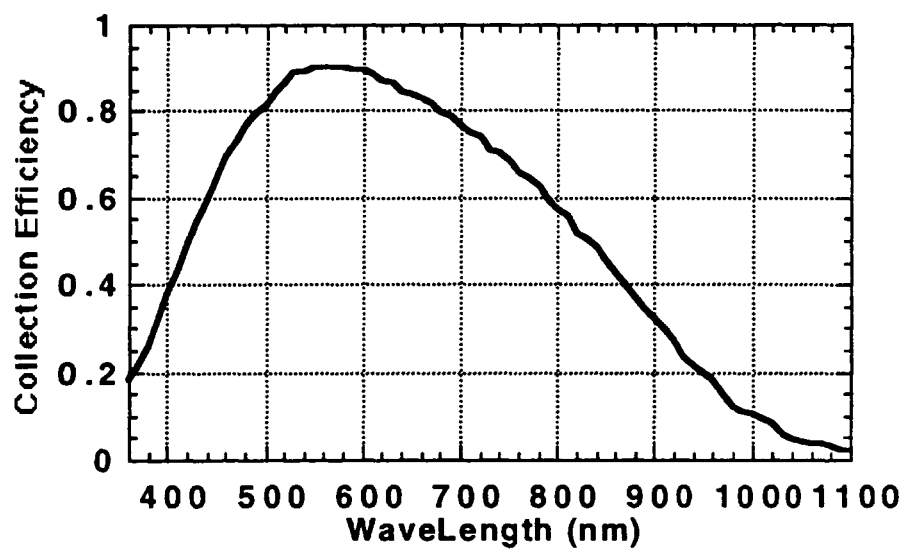


図6.4-2 分光感度特性

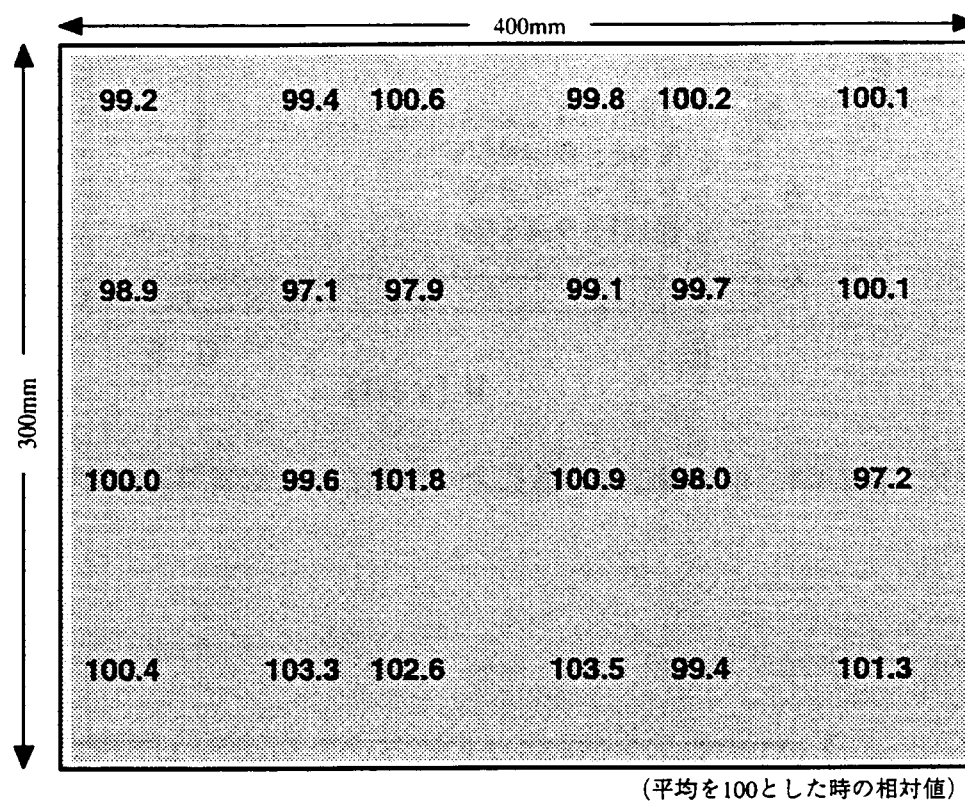


図6.4-3 300×400mmサイズの薄膜多結晶シリコン太陽電池の変換効率分布

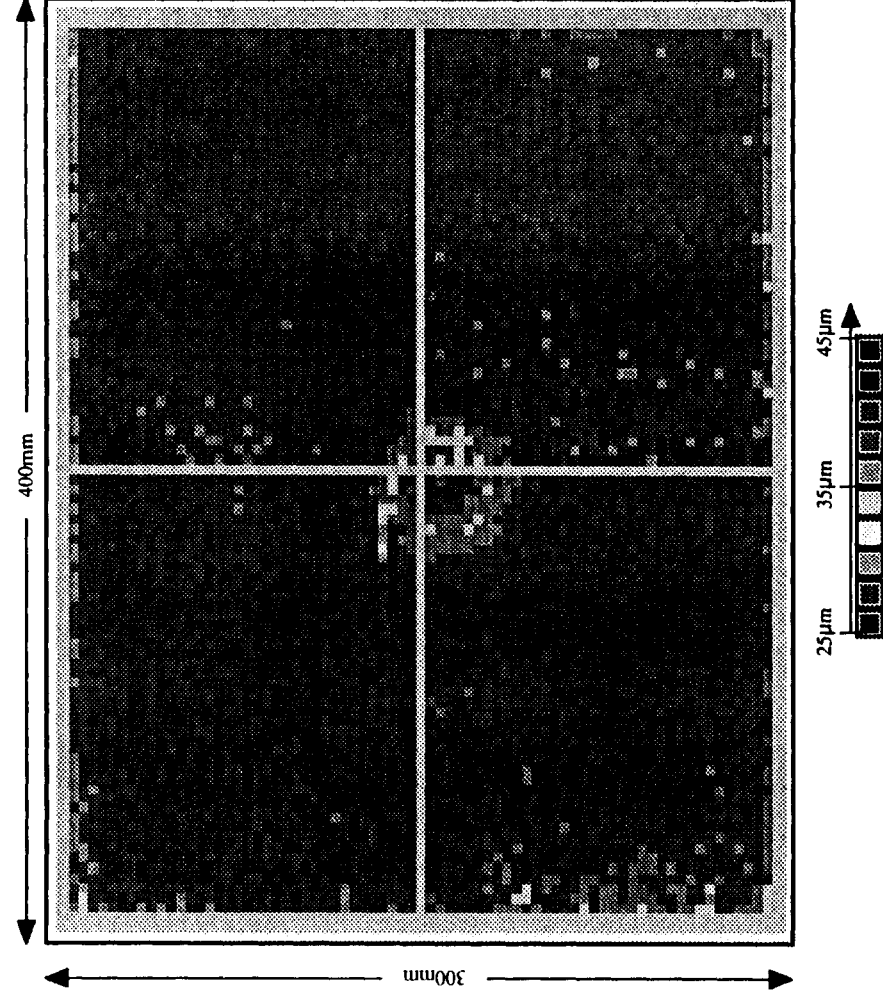


図6.4-4 300×400mmサイズの薄膜多結晶シリコン太陽電池のSPV評価結果

またその特性も小面積での場合と遜色ないことがわかった。したがって、薄膜多結晶シリコン太陽電池の大面积化への課題の一つである均一性は問題ないといえる。

6.5 結論及び今後の課題

本年度は中面積プラズマCVD装置を導入し、大面积化への足がかりとなる中面積での薄膜多結晶シリコン太陽電池を作製し、特に均一性を検討した。その結果、多結晶シリコン膜の膜厚、膜質、及び薄膜多結晶シリコン太陽電池の変換効率は、中面積では問題なく均一に成膜できることがわかった。変換効率の絶対値自体は低いが、装置導入からの稼働期間が短いことから今後向上していくものと期待される。今後はこの変換効率の向上を目指すとともに、薄膜多結晶シリコン膜のさらに大きなサイズでの製膜に関する製造技術の確立を目指していく。

第7章 アモルファス太陽電池用基板の低抵抗化

要 旨

a-Si太陽電池を大面積化した場合に問題となる透明導電膜のシート抵抗の影響について検討を行った。その結果、半生産機でシート抵抗の低下及びモジュール出力の増加及び出力変動幅の縮小効果を確認した。またコスト試算上も大きな問題とならないことが判った。

7.1 緒 言

薄膜太陽電池において、シリーズ抵抗が大きいと、変換効率は低くなる。シリーズ抵抗の要因としては、セルそのものの抵抗、接触抵抗、電極の面内方向の抵抗等がある。このうち、電極の面内方向の抵抗としては、裏面電極の抵抗、透明電極の抵抗がある。この内実際の抵抗としては、透明電極の方が大きく、電極の面内方向の抵抗としては、透明電極の抵抗をまず考慮しなければならない。本年度は、実験的にシート抵抗の低減効果が明らかになっている窒素アニール処理によるシート抵抗の低抵抗化及びその結果としてのモジュール出力の向上を半生産機で検証し、またコスト試算をこの半生産機で実施することにより実際の製造ラインへの適用可能性について吟味することを目標とした。

7.2 シート抵抗と効率との関係の計算

透明電極の抵抗は、電圧降下を引き起こす効果が主で、セル自体の性質に影響は与えない筈である。純粋な太陽電池のシリーズ抵抗とは別に、シート抵抗の効果は、各直列接続セル内部での電圧降下の影響であるとし、以下の式を用いて、その影響を計算した。

$$dV(x)/dx = -R_{sheet} \cdot J(x)$$

$$dJ(x)/dx = f(V)$$

x：集積化方向の接続部からの距離 (cm)

R_{sheet}：シート抵抗 (Ω/□)

$V(x)$: x 点での太陽電池発生電圧

$J(x)$: x 点で流れている電流

$f(v)$: 電圧 V での発生電流

ノウ・ハウ指定箇所のため空白

各直列接続セルの幅を8.75mmでガラス上に集積化セルを作製する場合について、上述した方法で計算したモジュール出力（規格値）とシート抵抗との関係の計算を行った。図7.2-2にその結果を示す。

計算を実施した領域では、シート抵抗とモジュール出力との関係はほぼ直線的にシート抵抗が大きくなると、出力が低下する結果となった。ここでは、各直列接続のセルの幅を8.75mmとして計算を行ったが、集積化のタクトタイムを考えると、その幅は広い方が望ましい。この計算でセルの幅を広くすると出力が小さくなる。従って、タクトを短縮する為にも、シート抵抗は、小さくする必要がある。

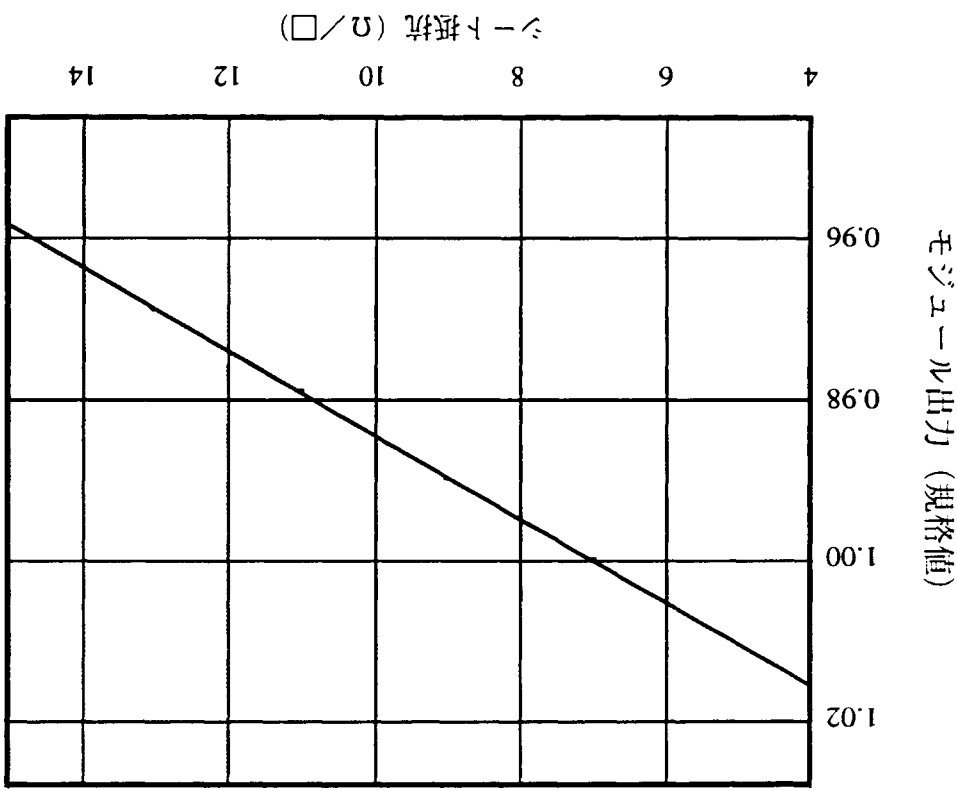


図7.2-2 シート抵抗と出力（規格値）との関係の計算結果

7.3 装置導入

7.3.1 装置仕様の考え方

窒素アニール処理によりシート抵抗を小さくできることはこれまでの検討から明らかになっている。この処理が実際に生産工程として適用可能かどうか検証するために装置の導入を行った。

装置導入上の着目点としては、生産性を検証するために、

- ・ 処理枚数が多いこと
- ・ 窒素使用量が少なくいこと
- ・ 処理時間が短いこと

等を考慮した。

まず導入する装置の処理プロセスについては表7.3.1-1のように考え、各プロセスが円滑に実施できるものとなるよう配慮した。

表7.3.1-1 装置の処理プロセス

	順番	ヒーター	バージ 窒素	ランニング 窒素	槽外冷却	槽内冷却
昇温	1	○	○	—	—	—
	2	○	—	○	—	—
均熱	3	△	—	○	—	—
降温	4	—	—	○	○	—
	5	—	—	—	○	○

各機構の意味を以下に示す。

パージ窒素：大量に窒素ガスを導入し、槽内の雰囲気窒素を窒素雰囲気窒素に置換する。

基板の温度が低い内に、槽内の残留酸素濃度を一定値以下にする必要がある。

流量は、槽の耐圧、内容積により決定する必要がある。

窒素のコストを下げる為に、パージ後は流量の少ないランニング窒素に切り替える。

また、窒素流通による降温は基本的にはしない。

ランニング窒素：窒素雰囲気窒素に保つ

槽内圧力を陽圧に保ち、外気から酸素が流入することを防止する。

流量は、槽の気密性により決定する。

基板の温度が一定値以上のときは流し続ける必要がある。

窒素のコストを下げる為に極力流量を下げる。

また、窒素流通による降温は基本的にはしない。

槽外冷却：槽外の冷却ブローアが作動し冷却。槽内の酸素濃度とは無関係。

槽内冷却：槽内に外気が流入し冷却。槽内の酸素濃度は急上昇する。

各プロセスの意味及び留意点を以下に示す。

昇温1…層内の窒素への置換を実施しつつ温度を上昇させる。

急激な温度上昇では、基板が割れたり、窒素置換が追いつかない。

昇温2…基板を目標温度、雰囲気窒素を目標酸素濃度にもっていく。

基板間、基板内の温度分布を一定範囲内に抑える。

槽内酸素濃度を目標値に到達させる。

均熱3…連続して昇温、降温した場合の処理時間不足？を補う。

処理基板間のばらつきを減らす。

降温4…槽外冷却を開始する。雰囲気窒素は低酸素濃度のまま。

降温5…槽内冷却を開始する。槽内雰囲気窒素中に酸素が導入される。

基板温度が、槽内の酸素濃度が高くても問題が無い温度まで低下している必要がある。

7.3.2 昇温速度、降温速度

図7.3.2-1に代表的な槽内温度の処理開始からの経時変化を示す。

昇温 1 については、30分で200℃以上に達しておりかなり速い。この昇温速度を更に大きくし例えば2倍にした場合には、基板の割れが発生した。基板の割れは、基板を金属製枠に設置した端面に直角に発生しており、金属製枠に接触している部分のガラス基板と接触していない部分のガラス基板の温度差に起因するものと推定される。温度差の発生は、枠の熱容量やオーブン内での熱風の循環の仕方、ガラス基板の設置の仕方等にも影響され状況が異なれば、温度の上昇速度が大きくて割れない状況があるものと思われる。

昇温 2 については、多数の基板をオーブンに投入した場合、後で述べるように基板間、基板内の温度分布がかなり大きくなったので、比較的緩やかに上昇させることにした。今後この時間は半分程度に短縮できるものと考えている。

均熱 3 については、温度分布を緩和する為に実施している。実際には、槽内の熱風の当たり具合が温度分布を支配しており、温度上昇が速い部分は、温度下降も速く、均熱時間をとる必要が無いように思われる。

降温 4 に関しては、温度低下に伴い、降温速度が落ちてきており、槽外からの間接的な冷却だけでは、基板を取出すことができる温度（例えば100℃以下）にするために非常に長い時間がかかることが判る。

降温 5 に関しては、外気を導入することにより降温速度を速めることができ、タクト短縮に有効であることが判る。

7.3.3 温度分布とシート抵抗の変化

図7.3.3-1に均熱温度400℃としたときの、昇温2から均熱3に移行する時点での基板間、基板内での温度分布を示す

温度分布を低減するために、熱風の風量、風向等を工夫することにより、 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に入っている。

この時のシート抵抗の変化を表7.3.3-1に示す。

処理後の抵抗は、ほぼ一定の値になっており、装置内の温度分布は、目的に対してほぼ問題のないレベルであると言える。

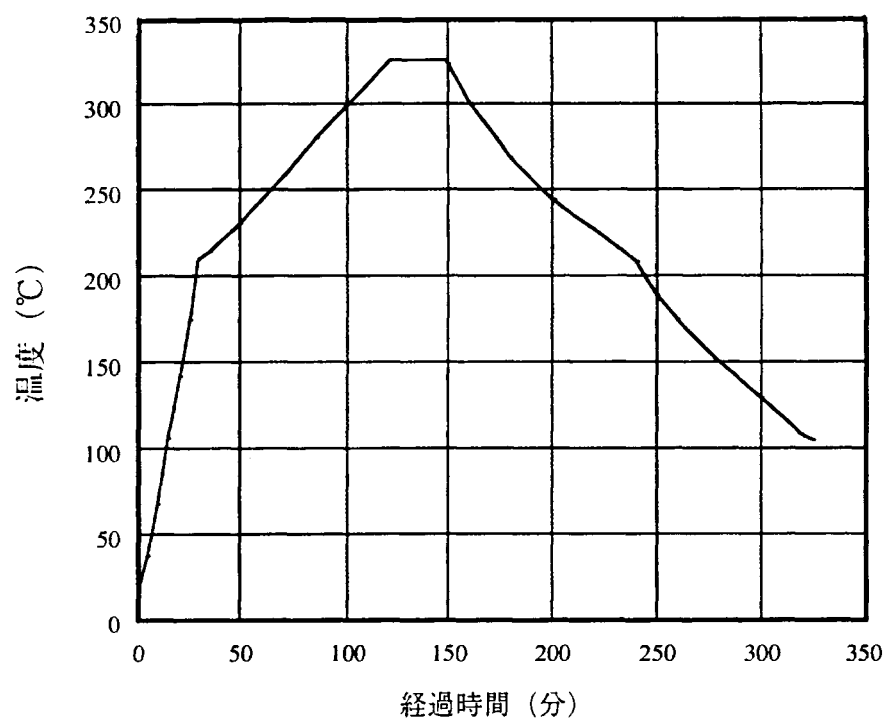


図7.3.2-1 代表的な槽内温度の経時変化

50枚基板を上下に並べてセットした場合の上から5、25、45枚目の基板の実測温度

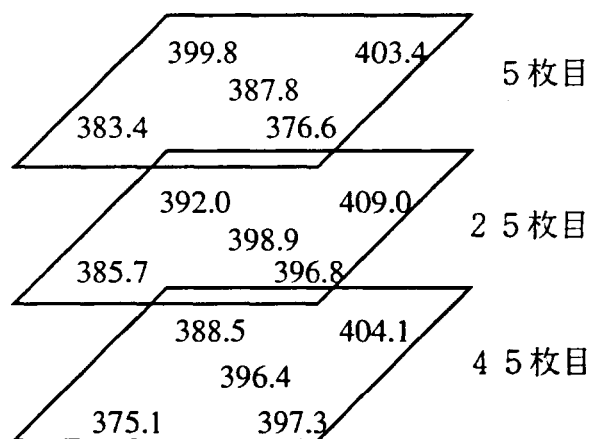


図7.3.3-1 温度分布

表7.3.3-1 シート抵抗変化の槽内位置依存性

サンプル名	設置場所	シート抵抗 ($\Omega/\square$)	
		処理前	処理後
T-1	1 枚目手前	14.19	9.34
T-2	2 4 枚目手前	14.00	9.11
T-3	3 5 枚目手前	13.87	9.29
T-4	4 4 枚目手前	14.19	8.88

7.4 実験結果

7.4.1 処理温度とシート抵抗の関係

実際にモジュールで実験する前に、処理温度と処理後のシート抵抗の関係を調べ、最適処理温度を最もシート抵抗が小さくなった温度とすることにした。実験した処理温度は300℃、325℃、350℃、375℃である。表7.4.1-1に処理温度とシート抵抗の関係を示す。

処理後のシート抵抗は、325℃で最小値となったので、この温度でモジュールでの検討を実施するための窒素アニール処理を行うこととした。

7.4.2 モジュールでの出力向上の確認

上記の325℃と同処理を施した基板7枚と処理を施していない基板4でモジュールの出力を比較した。結果を表7.4.2-1に示す。実験で試作したモジュールは図7.2-2を計算したモジュールの形を具体化したものである。

図7.2-2からはシート抵抗12.2 $\Omega/\square$ と7.5 $\Omega/\square$ でのモジュール出力は各々、実験結果は計算結果より2ポイント程度低くなっている。しかし、処理の有無の差は、実験結果、計算結果とも2.5ポイント程度処理有りの方が高くなっており、ほぼ計算結果と一致している。

	モジュール出力 (規格値)	
処理無し	0.951, 0.946, 0.956, 0.956	0.952
処理有り	0.976, 0.989, 0.978, 0.979 0.974, 0.970, 0.979	0.978
平均値		

表7.4.2-1 モジュール出力 (規格値) の処理の有無での比較

処理温度 (°C)	処理前	処理後	シート抵抗 ($\Omega/\square$)	処理前	処理後	処理後／処理前
300	13.2	8.3	4.9	63	61	63
325	12.2	7.5	4.7	60	60	63
350	13.1	7.9	5.2	63	63	63
375	13.2	8.3	4.9	63	63	63

表7.4.1-1 窒素アニール処理温度による処理後抵抗の変化

7.5 量産試作の結果

7.5.1 安全対策

本装置での危険性について、窒息、火傷、切傷、打撲等が考えられる。各々に関して装置上の安全対策及び教育を実施した後量産試作による検討を開始した。

7.5.2 出力向上の確認

図7.5.2-1に、7.4 実験結果の項で述べたのと同様の方法で、量試作したモジュールの出力の結果を、処理品と非処理品とを比較して示す。

実験では計算結果と必ずしもモジュールの出力としては合わなかったが、N数を増やし量産試作すると、ばらつきはあるものの計算結果にほぼ対応する出力が得られた。また、処理の有無でモジュールの出力の変動幅を比較すると、処理有りの変動は、処理無しの変動よりその幅が狭くなる傾向が見られる。

7.5.3 出力変動幅の変化

図7.5.3-1に異なるバッチで処理したサンプルの処理前後でのシート抵抗、またシート抵抗値から計算されるモジュール出力（規格値）を示す。

相対的には、処理前シート抵抗が高めのサンプルでは、処理後のシート抵抗が高めになっており、処理後の抵抗は処理前のほぼ6割程度になっている。また、処理前のシート抵抗が $10 \sim 15 \Omega/\square$ で分布しているのに対して、処理後の抵抗は $6 \sim 9 \Omega/\square$ 程度に分布しており、分布の幅が狭くなっている。分布幅が狭くなっているのに対応して、計算される出力の変動幅も狭くなっており、図7.5.2-1の処理品で分布が狭くなっている様子と対応しているものと考えている。

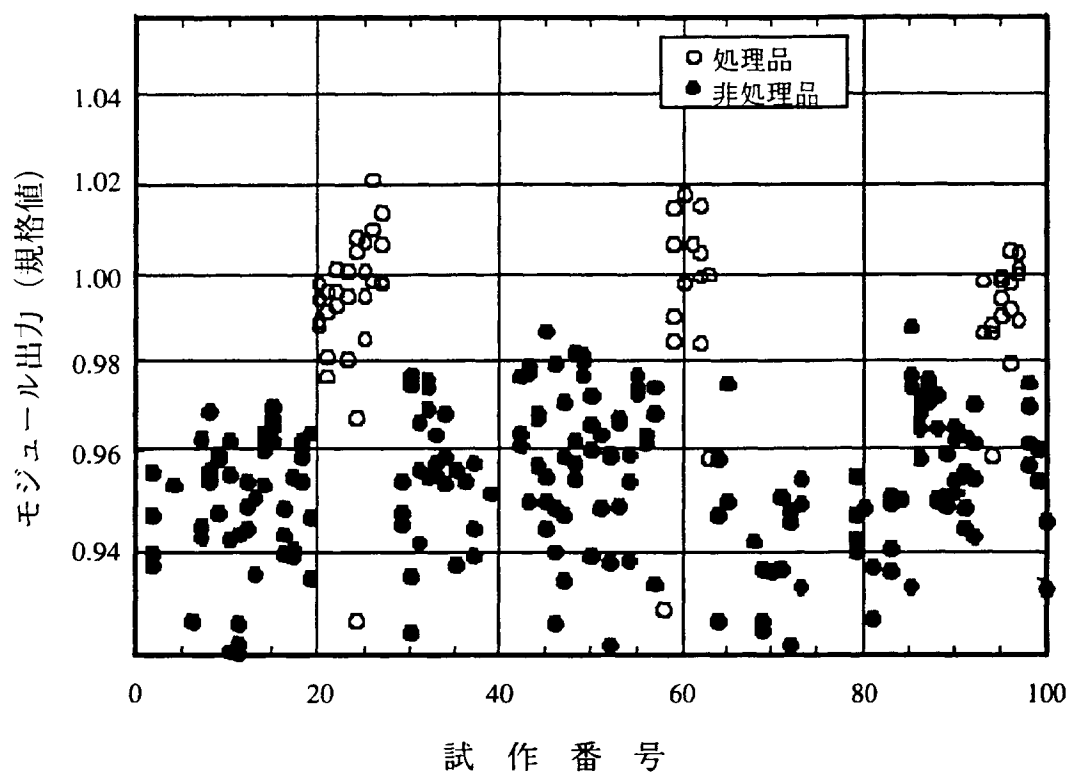


図7.5.2-1 量産試作でのモジュール出力（規格値）の処理有無での比較

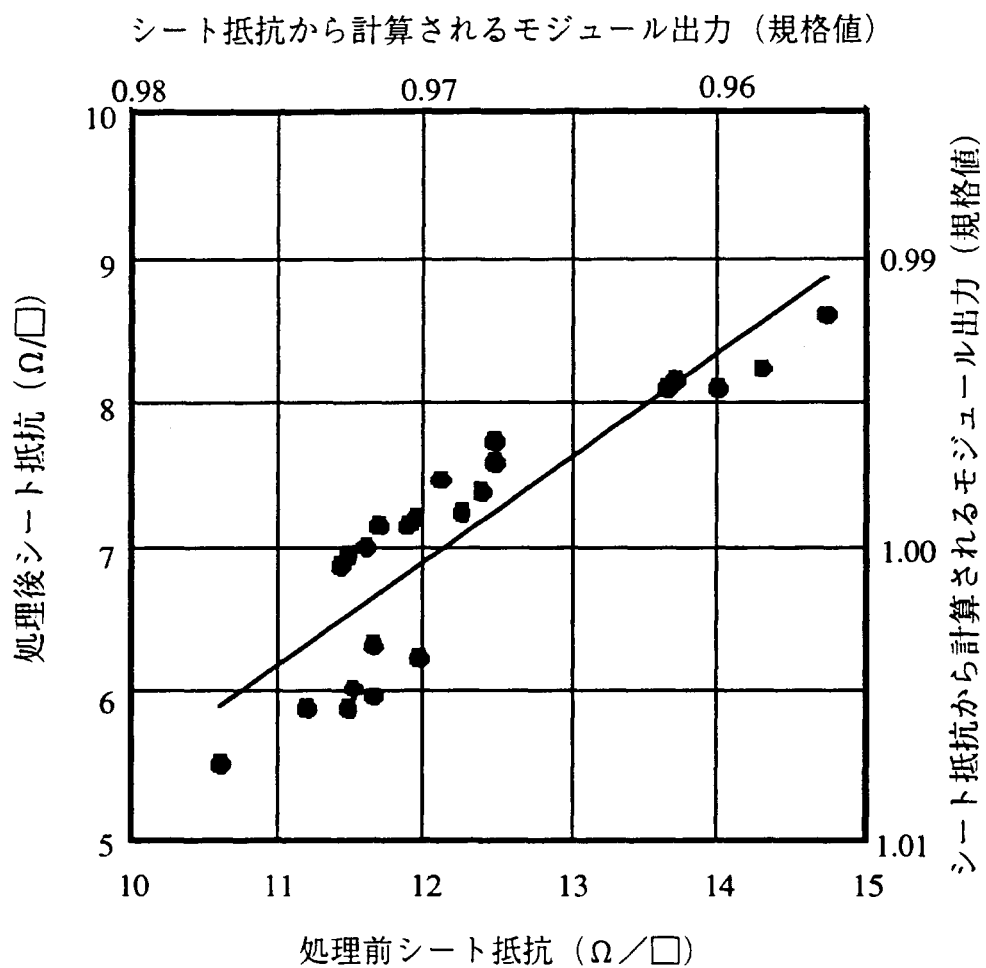


図7.5.3-1 異なるバッチで処理したサンプルの処理前後でのシート抵抗、シート抵抗値から計算されるモジュール出力（規格値）

7.5.4 量産試作時に発生した問題点

モジュールの出力は、問題なく向上することが確認されたが、実際大量に処理した場合の問題として、基板をセットするときに基板に傷がつく、基板に処理前、処理中に汚れが付着し焼き付いてしまう等の問題が発生した。実生産機を設計する場合にはこれらに対処する必要がある。

7.6 コスト試算

処理コストとしては、窒素と電力が殆どでありこれらについて試算した。処理コストの内の変動費はこの半生産機でも、0.4円/Wp程度にできる見込みであり、処理コストに要する変動費は殆ど無視できる程度であることが判った。

引き続きこの半生産機で、基板をセットする棚の構造を改良すること等で、基板処理枚数を増大させ、また処理時間を短縮することで、使用窒素量、使用電力量を低減する検討を実施する予定である。

7.7 結論及び今後の課題

半生産機でシート抵抗の低下及びモジュール出力の増加及び出力変動幅の縮小効果を確認した。またコスト試算上も大きな問題とならないことが判った。今後は、タクト短縮、変動費低減の検討を実施すると共に、基板が傷つく問題、基板の表面汚染の問題を考慮しながら、実生産機の設計にこれらの知見を反映させていくことになる。

第8章 結論

8.1 平成10年度研究成果

本年度の主な研究成果を要約すると以下の通りである。

(1) STAR構造薄膜多結晶Si太陽電池で、100mm×85mmの領域内で平均効率10%以上のセルを均一に製膜する技術を確立した。

(2) 光閉じ込め効果の向上を図るためにテクスチャ形状を改善し、長波長感度が高くハイブリッドセルのボトム層に適したSTAR構造セルを得ることができた。

(3) 各種セルの温度特性を検討を行い、薄膜多結晶Siセルはバルク単結晶Si系と同等もしくはそれ以下の温度係数を、ハイブリッドセルはa-Si系と同程度の温度係数を示すことを確認した。

(4) STAR構造薄膜多結晶Siセルに、a-Siセルを積層したハイブリッド型太陽電池に応用し、a-Si / poly-Si / poly-Si 3段積層型セルの光照射550時間後の安定化効率において12.0%が得られた。

8.2 今後の研究課題

(1) 薄膜多結晶シリコンセルの各種物性評価をもとにした結果を製膜技術にフィードバックして多結晶シリコン膜を高品質化し、開放端電圧の向上を図る。

(2) プラズマCVD法における多結晶シリコン膜の高速製膜技術・大面積均一製膜技術を推進し、より実用化に近づけるための研究開発を行う。

(3) ハイブリッドセルの高効率化のために、薄膜多結晶シリコンセルに各種の光学ギャップを有する高品質アモルファスシリコン系セルを組み合わせ、デバイス設計の幅を広げる。また様々な積層構造や集積構造を検討し、この系において最も有利な構造を決定する。

IV 目標に照らした達成状況

平成12年度目標：

薄膜多結晶シリコン (poly-Si) セルとアモルファスシリコン (a-Si) セルの組み合わせによるハイブリッドセルで効率14%以上 (5cm角以上) を得る。

平成10年度目標：

最適な光学ギャップのa-Siセルを用いた薄膜多結晶Siセルとのハイブリッド化により、ハイブリッド薄膜太陽電池で安定化効率12.5%以上を得る。

達成値：a-Si/poly-Si/poly-Siハイブリッドセル 安定化効率12.0% (面積1.0cm²)

：STAR構造薄膜多結晶Si太陽電池 平均効率10%以上 (100mm×85mmの領域内)

産業への波及効果：

薄膜多結晶Si太陽電池において、100mm×85mmの領域内で平均効率10%以上のセルを均一に製膜する技術を確立し、ハイブリッド薄膜太陽電池の大面積化と電力用モジュール開発への目処が立った。今後はプラズマCVD法における多結晶シリコン膜の高速製膜技術・大面積均一製膜技術を推進し、中面積 (30cm×40cm) サイズでより実用化を促進させるべく研究開発を進める。

V 研究発表、講演、文献、特許等の状況

1 研究発表、講演

年月	発表先	題目	発表者
平成10年 4月	99MRS SPRING MEETING	THIN FILM Poly-Si SOLAR CELL ON GLASS SUBSTRATE FABRICATED AT LOW TEMPERATURE	山本憲治
平成10年 5月	電気情報通信学会	ガラス基板上低温形成薄膜多結晶シリコン太陽電池	中島昭彦
平成10年 6月	2nd NEDO-UNSW Workshop	Thin film poly-Si solar cell fabricated on glass substrate at low temperature	中島昭彦
平成10年 7月	2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion	BELOW 5micron THIN FILM Poly-Si SOLAR CELL ON GLASS SUBSTRATE FABRICATED AT LOW TEMPERATURE	山本憲治
平成11年 3月	日本学術振興会 147委員会	ガラス基板上低温形成薄膜多結晶シリコン太陽電池	吉見雅士
平成11年 3月	第46回応用物理学会	多結晶Si薄膜太陽電池の応用物理	山本憲治

2 文献 なし

3 特許等

区分	出願中のもの（件数）	成立したもの（件数）
特許	46	0
実用提案	0	0
意匠	0	0
計	46	0

4 その他の公表

年月	発表先	題目	発表内容
平成10年 9月9日	日本経済新聞、電波新聞 日経産業新聞、読売新聞 朝日新聞、日本工業新聞 日刊工業新聞、毎日新聞 化学工業日報	太陽電池に本格参入	鐘淵化学工業は住宅用電池 市場に本格参入する。 平成11年10月から年産20 MW規模での生産を開始する。
平成10年 11月6日	日本経済新聞、電波新聞 日経産業新聞、産経新聞 電波新聞、日刊工業新聞 神戸新聞、化学工業新聞	鐘淵化学工業は豊岡 市に住宅用太陽 電池の新工場建設	兵庫県にある豊岡中核工業団地 の土地約5万5千平米を地域整 備振興整備公団より取得し、住宅 用太陽電池の工業建設する。
平成10年 11月12日	日本経済新聞、電波新聞 朝日新聞、読売新聞 毎日新聞、日刊工業新聞 産経新聞、電波新聞 化学工業日報	鐘淵化学ークボタは 太陽光発電システム 用屋根瓦一体型を開 発	建材一体型太陽光発電瓦を開発 し、平成11年4月から販売を 開始する。初年度、千棟、平成 12年度2千棟、平成17年度 2万棟の販売を計画。

本報告書の内容を公表する際にはあらかじめ
新エネルギー・産業技術総合開発機構の許可を
受けて下さい。

新エネルギー・産業技術総合開発機構
〒170-6028
東京都豊島区東池袋3丁目1番1号
電話 03-3987-9421（太陽技術開発室）